UEBER DIE ELEKTROLYSE DER ESTERSALZE EINIGER ALIPHATISCHER POLYCARBONSÄUREN.

MICHAEL VON SASINOWSKI.

Über die

Elektrolyse der Estersalze einiger aliphatischer Polycarbonsäuren.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur und Diplom-Landwirt
Michael von Sasinowski
aus Janczewo.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1911.
Ergebnis der Prüfung: **»Mit Auszeichnung bestanden«.**

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Meiner lieben Frau Sophie

gewidmet.

Vorliegende Arbeit, auf Veranlassung Herrn Prof. Dr. J. Hofers hin begonnen, wurde im elektrochemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinen hochverehrten Lehrern — dem Laboratoriums-Vorstand, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen und Herrn Prof. Dr. Johann Hofer für seine freundliche Unterstützung mit Rat und Tat den gebührenden Dank sagen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 1
Äthenyltricarbonsäure 13
Untersuchung des Äthenyltricarbonsäuremonoesters . . . 24
Elektrolyse des äthenyltricarbonsauren Diesterkaliumsalzes mit K-acetat 25
Elektrolyse des äthenyltricarbonsauren Diestersalzes mit K-Isovalerianat 36
Elektrolyse des äthenyltricarbonsauren Diestersalzes für sich 42
Elektrolyse des äthenyltricarbonsauren Monoestersdikaliumsalzes mit K-acetat 45
Darstellung des Propan-αβγδ-tetracarbonsauren Esterkaliumsalzes 49
Elektrolyse des Propan αβγδ-tetracarbonsauren Triäthylesterkaliumsalzes mit K-acetat 55
Elektrolyse des Propan-αβγδ-tetracarbonsauren Triäthylesterkaliumsalzes für sich 60
Elektrolyse des Propan-αβγδ-tetracarbonsauren Esterkaliumsalzes mit K-acetat 67
Äthantetracarbonsäure 71
Elektrolyse des Äthantetracarbonsauren Triäthylestermonokaliumsalzes mit K-acetat 77
Elektrolyse des oxalsauren Esterkaliumsalzes 80
Elektrolyse des oxalsauren Esterkaliumsalzes mit K-acetat . 83
Elektrolyse des oxalsauren Äthylkaliums mit K-isovalerianat 86
Elektrolyse des Kaliumäthyloxalats für sich 89
Zusammenstellung 94

Im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München wurden seit längerer Zeit systematische Untersuchungen über die Elektrosynthese der organischen Säuren resp. deren Ester ausgeführt. Dabei sind die allgemein günstigsten Voraussetzungen und Methoden ausgearbeitet, sehr zweckmäßige Apparate und Versuchsanordnungen erfunden worden, deren systematische Einhaltung gestattet, sonst unkontrollierbare und unvergleichbare Ergebnisse vergleichbar zu machen. In welchem Maße die richtigen Arbeitsmethoden den Erfolg steigern, ja in manchen Fällen ihn geradezu bedingen können, wird am deutlichsten bei der Elektrolyse des oxalsauren Estersalzes ersichtlich.

Meine Aufgabe war es, unter Benützung der von mir in dieser Richtung gesammelten Erfahrungen und Arbeiten[1]) einige bis jetzt nicht untersuchte Säuren der aliphatischen Reihe auf ihr Verhalten bei der Elektrolyse zu prüfen und die dabei entstehenden Körper zu isolieren und zu bestimmen.

Die theoretischen Grundlagen meiner Untersuchungen sind durch die Arbeiten von Kolbe (1849), Brown und Walker, W. v. Miller und Hofer gegeben. Neben diesen klassischen und grundlegenden Forschungen ist auf dem Gebiete der Elektrolyse der organischen Säuren eine reichhaltige Literatur entstanden Es wurden überaus zahlreiche Versuche mit verschiedenartigen Körpern, allerdings unter Einhaltung sehr verschiedener Versuchsbedingungen ausgeführt, wodurch die oft wichtigen Ergebnisse von einander abweichend sind und manche Versuche unter Anwendung einheitlicher Apparate und Bedingungen vielleicht wiederholungsbedürftig wären.

---

[1]) Dissertationen: Hans Reindel, Hans Meyer, Otto Uhl, Albrecht Mend, Ignaz Bloch und H. Zorn.

Es dürfte wohl genügen, wenn ich, was die experimentelle Begründung der theoretischen Gesichtspunkte und die Einzelheiten betrifft, auf die in der Anmerkung angeführte Literatur verweise und an dieser Stelle nur die wichtigsten Grundgedanken meiner Arbeit vorausschicke.

Das Anion einer einbasischen, oder sich bei der Elektrolyse durch Veresterung aller Karboxyle mit Ausnahme eines einzigen als einbasisch verhaltenden Säure, kann bei verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Produkte liefern.

In seiner Auffassung der Essigsäure als der mit zwei Alkylen (Methylgruppen) gepaarten Oxalsäure, wollte Kolbe mittels des elektrischen Stromes diese Radikale abspalten, in der Hoffnung, sie im freien Zustande zu erhalten. Obwohl diese Auffassung unserer jetzigen nicht mehr entspricht (unsere Vorstellungen über ein Radikal schließen die Möglichkeit es frei zu erhalten aus), obwohl der Gang der Elektrolyse im Kolbe'schen Versuch ein anderer war, als es Kolbe meinte, hat gerade dieser Versuch das große Gebiet der Erscheinungen, mit denen sich diese Arbeit zu beschäftigen hat, erschlossen. Freilich ist von Kolbe kein CH_3 erhalten worden, weil solches ebensowenig als O oder H darstellbar ist, wohl aber entstand »molekulares Methyl« = Aethan. Hier hat offenbar eine Vereinigung von zwei, in diesem Falle ganz gleichen Alkylgruppen stattgefunden, welche natürlich zuvor in statu nascendi existieren mußten. Sie haben aber wohl als solche sich weder beim Transport des elektrischen Stromes beteiligt, noch wurden sie durch den Strom direkt abgespalten. Es ist Tatsache, daß die Essigsäure in Lösung in keine anderen Anionen als die CH_3COO-Jonen dissoziiert, und der Strom, da er überhaupt nur die bereits vorhandenen Jonen zu seinem Transport benützt, diese Säure nicht anders spalten kann. Es ist folglich anzunehmen, daß die CH_3COO-Jonen auf der Anode als solche entladen werden. Wenn sie dann keine zur Regeneration der Säure günstigen Bedingungen vorfinden, wenn also die nötigen Wassermoleküle fehlen, so unterliegen

sie erst nach Entladung verschiedenen Veränderungen. Unter gewissen Verhältnissen pflegt die Abspaltung von $-C(=O)-O-$ in Form von CO_2 zu überwiegen, wobei frei werdende Methylgruppen sich bald miteinander, bald mit anderen Atomgruppen vereinigen. In analoger Weise kommen die uns hier interessierenden synthetischen Vorgänge zustande, wobei keiner von ihnen der obigen Auffassung zu widersprechen scheint. Die Anwesenheit der CH_3COO-Jonen an der Anode beweist vor allem die Säureregeneration bei niederen Konzentrationen des Elektrolyten, welche bei der Elektrolyse der Salze organischer Säuren in wässerigen Lösungen oft in Vordergrund tritt und schwer zu verhindern ist. Weiter tritt oft die $RCOO$-Gruppe (wo R irgend ein Alkyl oder eine zunächst gesättigte Atomgruppe mit einer freien Valenz darstellen soll), in Verbindung mit vorhandenen gleichen oder analogen R-Gruppen, was in hohem Grade bei dem Anion der Isovaleriansäure der Fall ist. Dabei entstehen Säureester von der Zusammensetzung $R\,COO\cdot R$. Die R-Gruppe nach CO_2 Abspaltung kann auch bei größerer Verdünnung des Elektrolyten und saurer Reaktion mit Wasser-Anionen in Verbindung treten, wobei in besserer oder schlechterer Ausbeute die Alkohole entstehen. Wenn wir dabei die nie gänzlich auszuschließende Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs sowohl auf die dissoziierten Ausgangsmaterialien, als auch auf die beim Prozeß entstandenen Körper berücksichtigen — was sich durch das Auftreten der Aldehyde ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Ester ungesättigter Säuren kenntlich macht — so sind wir wohl im allgemeinen über die Mannigfaltigkeit der hier möglichen Erscheinungen im klaren. Diese Komplikation der vorliegenden Verhältnisse erklärt wohl die Tatsache, daß man oft in der Literatur geradezu widersprechende Angaben über denselben Versuch findet. Denn, wie schon oben bemerkt, alle angegebenen Vorgänge und möglicherweise noch andere sind die theoretisch möglichen. Bei gewissen Voraussetzungen kommen einige zu Stande und beherrschen den Prozeß im Sinne der Ausbeute. Durch zweckmäßige Aen-

derung der Versuchsbedingungen ist es möglich, einige solcher Prozesse zu begünstigen und so den Gang der Elektrolyse in dem gewünschten Sinn zu beeinflussen.

Da es sich in meinem Falle um die Entstehung der Körper vom Typus $R \cdot R_1$ handelte, welche bei der Reaktion $\begin{matrix} R \cdot COO- \\ R_1 \cdot COO- \end{matrix} = 2\,CO_2 + R \cdot R_1$ entstehen, mußten bei der Ausführung der Versuche die folgenden Gesichtspunkte festgehalten werden:

Vor allem war die Teilnahme des als Lösungsmittel angewendeten Wassers im Prozeß selbst nach Möglichkeit auszuschließen. Und zwar war die hydrolytische Wirkung auf das Elektrolysenmaterial und die entstehenden Körper und das Verhalten des Wassers als eines Elektrolyten (Auftritt von HO-Jonen) in gleichem Grade unerwünscht. Der letzte Vorgang, abgesehen von der Alkoholbildung, hätte als Folgen die Regeneration der Säure an der Anode, und, was für die Ausbeute an Ester noch schädlicher ist, das Auftreten des sehr reaktionsfähigen elektrolylitischen Sauerstoffs. Da die oben genannten Wirkungen Funktionen der Wasserkonzentration sind, lassen sie sich durch die Anwesenheit von möglichst konzentrierten Salzlösungen ziemlich gut vermeiden. Die dadurch sehr verringerte Dissoziation der Salze resp. Leitfähigkeit des Elektrolyten kann man durch Anwendung des K als Kation, d. h. durch Benützung der K-Salze der Säuren wesentlich verbessern.

Als zweite wesentliche Voraussetzung für die Synthese der Verbindungen vom Typus $R \cdot R_1$ ist die gleichzeitige Entladung einer großen Menge von R-COO Jonen auf einer kleinen Anodenfläche. Diese Bedingung scheint in einem besonderen Zusammenhang mit der Abspaltung der $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$ Gruppe zu stehen. Diese Abspaltung möchte ich am liebsten durch den Mangel an Raum und den Zusammenstoß der gegen die Anode anprallenden R-COO-Komplexe veranschaulichen. Jedenfalls ist die Anwendung der hohen Stromdichten resp. kleiner Anodenoberflächen für den Ausfall des synthetischen Versuches geradezu be-

stimmend. Die hohen Stromdichten bei dem großen Widerstand (inneren Reibung) der dickflüssigen Lösung haben aber einen bedeutenden örtlichen Wärmeeffekt, welcher infolge der großen Unbeweglichkeit der Flüssigkeit nicht ausgeglichen wird Die Folge davon ist eine große Temperatursteigerung auf der Anode und in ihrer Nähe, die Zunahme der Wasserwirkung und der Oxydationsvorgänge durch den bei dessen Zersetzung erzeugten Sauerstoff. Gleichzeitig wächst die Stromstärke, die auswählende Wirkung des Stromes wird gestört und zahlreichere OH-Jonen werden in den Wirkungskreis gezogen, umsomehr, als durch die höhere Temperatur auch die Konzentration der OH-Jonen gesteigert wird. Diese Vorgänge sind in ihren Folgen durch den höheren Gehalt der anodischen Gase an O_2, CO und unges. Kohlenwasserstoffen sofort bemerkbar.

Die geschilderten Prozesse setzen bald der Steigerung der Stromdichte eine obere Grenze, welche von der unteren, bei welcher die Esterbildung überhaupt auftritt, nicht sehr weit entfernt ist.

Damit ist aber die Zahl der die Esterbildung bestimmenden Momente bei weitem nicht erschöpft. Von ausschlaggebendem Einfluß nicht nur auf das Zustandekommen der Elektrosynthese, sondern auch auf das Schicksal der schon entstandenen keineswegs sehr stabilen Körper, ist die chemische Reaktion der Lösung beim Beginn und während des Versuches. Als Ausgangslösung für die Elektrolyse verhalten sich am besten neutral reagierende Elektrolyten. Bei den stabileren Ester-Kalium-Salzen und deren Gemischen mit Kaliumacetat, Kaliumisovalerianat und dergleichen ist die Neutralität der Lösung, am Anfang wenigstens, leicht zu erzielen. Dagegen vertragen manche empfindliche Ester-Kalium-Salze keine tieferen Eingriffe in die sozusagen natürlichen Verhältnisse des Reagierens, ohne auf sie mit den weitgehendsten Zersetzungen zu antworten; vergleiche z. B. Kaliumaethyloxalat. Noch weniger ist die während des Versuches sich einstellende Reaktion zu beeinflussen. Meistens erweisen sich die Korrekturen ebenso schwierig als zwecklos.

Die Individualität des elektrolysierten Körpers tritt hier bestimmend in den Vordergrund Im Fall einer für die Elektrosynthese geeigneten Substanz und richtig getroffener sonstiger Bedingungen, verläuft der Prozeß glatt und im hohen Grade stetig; die Säureregeneration und die Oxydationen treten kaum auf, die anfängliche neutrale Reaktion der Lösung bleibt bis zum Ende des Versuches erhalten. Manchmal gehen die entstehenden kleinen Mengen der sauren Verbindungen in die Esterschicht über, ohne sich am Vorgange weiter zu beteiligen. Dagegen geben die Ester-Kaliumsalze, welche sich zur Herstellung der synthetischen Produkte bei gegebenen Bedingungen wenig eignen, bei der Elektrolyse alle theoretisch möglichen Produkte in verschiedenen Mengen, wobei in erster Linie die Regeneration der Säure und die Zersetzung des Wassers mit allen Folgen auftreten. Abgesehen von der Bildung des Kohlenoxyds und der ungesättigten Produkte, welche auf Kosten der Esterausbeute entstehen, ist vor allem das Auftreten der sauren Reaktion für den Erfolg des Versuches zum mindesten bedenklich. Keine noch so genaue Neutralisation kann auf die Dauer das Sauerwerden hintanhalten, wenn sich während des Prozesses die Neigung dazu kenntlich macht. Gleichwohl ist auch die Zugabe der Pottasche schon in Hinsicht auf die möglichen Verseifungen keineswegs gleichgültig. Dabei ist das Verhalten der verschiedenen Säuren sehr verschieden und man muß mit ihrer Individualität rechnen. Manche von ihnen, z. B. die Oxalsäure, resp. deren Ester-Kalium-Salze sind gegen Alkali so empfindlich, daß man jede Neutralisation des sauer gewordenen Elektrolyten unterlassen muß, wenn man die Erzeugung eines Esters bezweckt.

Nach dieser Betrachtung der theoretischen Gesichtspunkte möchte ich einiges über die Art und Weise sagen, mit der obige Prinzipien auf die Ausführung der Elektrolyse angewendet werden.

Da die in Frage kommenden synthetischen Vorgänge sich allein im Anodenraum abspielen, ist daher die Trennung des Anoden vom Kathodenraum angezeigt, um auch an

schwer zugänglichem Material zu sparen. Als Elektrosierzelle benützte ich den wohlbekannten und vorzüglich bewährten Hofer'schen Apparat[1]), welcher bei zuverlässiger Trennung der Elektrodenräume voneinander, bei der kleinen Entfernung der Elektroden und dem großen Durchmesser der Pergamentmembrane dem Strom sehr kleinen Widerstand bietet. Dabei gestattet der Apparat, was sehr wichtig ist, eine leichte Handhabung und Untersuchung der Elektrolyten, Beobachtung und Entnahme der entstehenden Produkte, Gase u. s. w. Die ausgezeichnete Kühlung, welche bei diesem Apparat möglich ist, ist auch ein nicht zu unterschätzender Vorteil desselben. Die Kathodenflüssigkeit hat bei dem Vorgang lediglich die Aufgabe, die Leitung des Stromes zu besorgen. 40prozentige Kaliumkarbonatlösung leistet hier in jeder Hinsicht ganz gute Dienste, nur muß an der Kathode entstehende Kalilauge stetig durch einen langsamen Strom von CO_2 in K_2CO_3 umgewandelt werden, um die Membran und die Anodenflüssigkeit vor der ätzenden Einwirkung des Alkalis zu schützen. Bei der fortschreitenden Elektrolyse tritt eine bedeutende Konzentrationszunahme an K-Jonen im Kathodenraum, resp. eine Verarmung der Anodenflüssigkeit ein. Um die infolgedessen auftretende starke Diffussion des Wassers und Verminderung der Menge der Anodenflüssigkeit, zu vermeiden, verdünnt man von Zeit zu Zeit die Kaliumkarbonatlösung, oder füllt eine neue, eventuell etwas verdünntere in den Kathodenraum ein. Andererseits wirkt die Osmose des Wassers aus dem Anodenraum im Sinne der Erhaltung der ursprünglichen als günstig angenommenen Konzentration. Daher soll man bei den Salzen, für welche die hohe Konzentration angezeigt ist, der gegen das Ende des Prozesses erfolgenden raschen Entleerung des Anodenraumes nicht entgegenwirken, da durch die Verdünnung die Synthese in unwillkommener Weise beeinflußt werden kann. Der Verwirklichung des allgemeinen Prinzips, möglichst konzentrierte Estersalzlösungen aus den oben angegebenen Gründen zu verwenden,

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28. 2429. (1895).

setzt neben der nicht unendlichen Löslichkeit der Esterkaliumsalze praktisch auch die Dickflüssigkeit der Lösung eine Grenze. Die Abscheidung des Esters und das Entweichen der Gase ist bei großen Konzentrationen des Elektrolyten erschwert; der Wärmeaustausch wird sehr verhindert. Bei meinen Versuchen habe ich das bei früheren Arbeiten als bestes empirisch ermittelte Verhältnis: Wasser: Salze = 1:1,5 meistens eingehalten oder, wo es möglich war, gesättigte Lösungen verwendet.

Wenn es sich um die Elektrolyse der Gemische verschiedener Salze handelt, ergibt der Prozeß die besten Ausbeuten nur bei einem gewissen Verhältnis der in der Elektrosynthese teilnehmenden Stoffe zu einander. Die Natur und Befähigung der entsprechenden Jonen und deren Konzentration sind Faktoren, welche sich bis zu einem gewissen Grade ersetzen können. Die verschiedenen Körper besitzen aber im verschiedenen Grade eine spezifische Befähigung, synthetische Produkte zu bilden und das Entstehen von solchen selbst ohne scheinbare Teilnahme zu begünstigen. Eine solch spezifische, synthese-begünstigende, ja sogar bedingende Rolle des Kaliumacetats war im hiesigen Laboratorium mehrfach beobachtet worden. In Anwesenheit dieses Salzes und oft nur dann entstehen die synthetischen Ester, in welchen die Methylgruppe des Acetates gar nicht vorhanden ist; sie erscheint vielmehr als Aethan in den abziehenden Gasen. Daher habe ich alle untersuchten Körper zuerst im Gemisch mit Kaliumacetat, dann mit Kaliumisovalerianat und endlich für sich elektrolysiert.

Nun wird, wie ich schon bemerkt habe, die Zahl der an der Anode pro Zeiteinheit zur Entladung gelangenden Jonen unter sonst gleichen Bedingungen durch deren Konzentration und die von ihrer Größe abhängige Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt. Wenn die Entstehung einiger synthetischer Produkte möglich ist, so existiert offenbar für jedes Produkt nur ein Mengenverhältnis der Salze zu einander, bei welchem die beste Ausbeute an gewünschtem Produkt erzielt wird. Zwar darf man nicht übersehen, daß

bei Anwendung der Körper mit verschiedenen großen Molekülen sich die auswählende Tätigkeit des Stromes geltend macht, wodurch nach einer Zeit sich das günstigste Verhältnis von selbst einstellt. Das geschieht aber auf Kosten der Strom- und Materialausbeute. Bei den Elektrolysen der Salze der einfacheren aliphatischen Säuren hat sich das Molekular-Verhältnis: Kaliumacetat: Ester-Kalium-Salze=3:1 als sehr zweckmäßig erwiesen. Ich habe daher dieses Verhältnis bei meinen Versuchen auch für $(CH_3)_2CH \cdot CH_2COOK$ meistens eingehalten und dabei ziemlich gleichmäßige, wenn auch sicher keine möglichst beste Esterbildung erzielt. Bei dem Estersalz $\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(COOK)_2 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}$ wurde das Verhältnis: Acetat: Ester-Kalium-Salz = 5 : 1 genommen; hier hat sich die Selbstregulierungsfähigkeit des Prozesses am deutlichsten gezeigt.

Um hohe Stromdichten zu erzielen, besteht die Anode im Hofer'schen Apparat aus einem am Ende spiralförmig gewundenen Platindraht, welcher bei kleiner Oberfläche von 0,5—1 cm bei Anwendung von 1—2 Amp. eine $J_{D(100)}$ = 100—200 Amp. ergibt. Bei sorgfältiger Kühlung ist diese Stromstärke dauernd anwendbar und reicht vollkommen aus, um rasche Esterbildung zu erzielen. Ich verwendete Stromstärken von 1,5 bis 2,5 Amp., wozu eine Betriebsspannung von 10—20 Volt vollkommen ausreichte. Das Einfüllen des Apparates, das Entleeren des Elektrolyten und Entfernen der synthetischen Produkte erfolgte sehr leicht und ohne jede Verluste durch Anwendung der Heberwirkung und Ausblasen durch den im Thiele'schen Apparat entwickelten CO_2 Strom, ohne den Apparat aus dem Kühlwasser heraus- und auseinander zu nehmen. Die Pergamentmembran hat sich für solche Manipulationen als genügend haltbar erwiesen. Ein weiterer Vorteil des Hofer'schen Apparates, welcher nicht zu unterschätzen ist, ist die Möglichkeit, die abziehenden Gase quantitativ aufzufangen, um sie zu untersuchen. Ihre Zusammensetzung hängt von den sich im Anodenraum

abspielenden Vorgängen ab und gibt einen sicheren Aufschluß über den Gang der Elektrolyse ab. So gestattet die Menge des entwickelten CO_2 und dessen Verhältnis zu etwa auftretenden Kohlenwasserstoffen (Aethan, Diisobutyl u. s. w.) annähernd die Intensität der Esterbildung zu verfolgen; die Schwankungen im Kohlenoxyd- und Sauerstoff-Gehalte decken auch durch äußere Bedingungen hervorgerufene Störungen im normalen Gang der Elektrolyse auf oder lassen ersehen, daß die Bemühungen, den Ester bei gegebenen Voraussetzungen zu bekommen, erfolglos werden u. s. w. Deshalb habe ich bei allen Elektrolysen für rechtzeitige und richtige Untersuchung der Gase gesorgt. Dabei wurde das luftfreie Gasgemisch in einer Druckflasche gesammelt und nach Hempel analysiert.

Es ist zu berücksichtigen, daß der durch rauchende Schwefelsäure absorbierbare Teil der Gase neben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen noch durch die Gase mitgerissene Esterdämpfe, Dämpfe der Aldehyde u. s. w. enthält. Flüchtige, gesättigte Kohlenwasserstoffe (Aethan) werden durch Verbrennen nach bekannten Methoden bestimmt. Die flüssigen Produkte der Elektrolyse, meistens wasserunlösliche Ester, erscheinen als oben resp. unten sich sammelnde Schichten, lassen sich leicht trennen und aus dem Apparat entfernen. Bei einer längeren Stromunterbrechung, was allerdings immer eine gute Ausbeute in Frage stellt, wurde der Apparat stets entleert, um die Vermischung und gegenseitige Einwirkung der Flüssigkeiten zu verhindern. Es war nicht ohne Interesse den Einfluß der Reaktion auf den Gang der Elektrolyse näher zu verfolgen; zu diesem Zweck habe ich die Anodenflüssigkeit, ohne den Prozeß zu unterbrechen, öfters mit Lackmuspapier geprüft und, wenn es angezeigt zu sein schien, durch Zusatz von Kaliumbikarbonat-Lösung die Reaktion zu beeinflussen versucht.

Nachdem die allgemeinen Bemerkungen über die Ausführung der Elektrolysen besprochen, möchte ich noch einiges über die Ausgangsmaterialien und deren Herstellung sagen. Meine ursprüngliche Aufgabe war es, das Aethan- (Aethenyl)

tricarbonsaure Diäthylkalium auf sein Verhalten bei der Elektrolyse zu untersuchen. Die Aethenyltricarbonsäure gehört zu der großen Körperklasse, welche in Form ihrer Aethylester von C. A. Bischoff, M. Conrad und M. Guthzeit mittels Umsetzung der Na-Verbindung des Malonsäureesters mit Estern der Chlorderivate aliphatischer Säuren erhalten und untersucht worden ist.

Bei der Darstellung des Aethantricarbonsäure-Aethylesters — des Ausgangsmaterials für Ester-Kalium-Salze — habe ich in unerwarteter Weise eine bedeutende Menge des Propan-αββγ-Tetracarbonsäure-Aethylesters und kleine Mengen von sym. Aethantetracarbonsäure und Dicarbintetracarbonsäureester als Nebenprodukt erhalten. Dieses Material habe ich auch in den Kreis der Untersuchung eingezogen.

Dann wurde ein Versuch der Elektrolyse des Dikalium-

$$\begin{array}{l} CH(COOK)_2 \\ | \\ CH_2\,COOC_2H_5 \end{array}$$

monoestersalzes, nämlich des ausgeführt. Endlich habe ich anhangsweise die durch Brown und Walker[1]) ausgeführte Elektrolyse des Kaliumaethyloxalats nochmals wiederholt. Das unerwartet günstige Ergebnis, dieses bei oben genannten Forschern erfolglosen Versuchs, scheint das oben von mir ausgesprochene Wiederholungsbedürfnis mancher früher ausgeführten Elektrolysen unter Anwendung der neuen Apparate und zweckmäßigen Methoden zu bestätigen.

Um die Ausführlichkeit, mit welcher ich im folgenden die Herstellung der Ester-Kalium-Salze behandle, zu rechtfertigen, möchte ich auf die besonderen Schwierigkeiten, welche sich dabei bieten, hinweisen. Die mehrbasischen, aliphatischen Säuren des von mir untersuchten Typus sind hauptsächlich über ihre Aethylester zugänglich, ja manche von ihnen sind überhaupt nur als Ester bekannt und nicht frei herstellbar wegen der großen Zersetzlichkeit bei der Verseifung. Sogar die einfachste, von mir untersuchte Aethantricarbonsäure ist nur mit großen Verlusten aus dem Ester zu gewinnen. Der einzige Weg, um Ester-Kalium-

[1]) A. 261, 107, A. 274, 41.

Salze der gewünschten Konstitution zu erhalten, ist also die Verseifung der Ester mit berechneter Menge des Kaliumhydroxyds. Nun geben dabei die sehr instabilen, komplizierten mehrbasischen Säuren alle möglichen Verseifungsstufen, manchmal gerade die, welche unerwünscht sind, in der Hauptmenge. Alle erleiden dabei in größerem oder geringerem Maße Zersetzungen, als deren Produkte kohlensaures Kalium und die Kaliumsalze der durch Abspaltung von Kohlensäure entstandenen Säuren erscheinen.

Das Verhalten des Esters beim Verseifen läßt sich nicht voraussagen. Der Ester der symetrisch gebauten Aethantetracarbonsäure ergab z. B. bei verschiedenen Verseifungsmethoden hauptsächlich Diesterdikaliumsalz und nur sehr wenig des Triestermonokaliumsalzes. Die Menge desselben gestattete mir nur einen Versuch auszuführen Der Aethylester der ungesättigten Dicarbintetracarbonsäure erlitt durch Verseifung eine vollständige Zersetzung und ergab kein Estermonokaliumsalz.

Wenn man erwägt, welche Schwierigkeit die Isolierung der verschiedenen Produkte von einander und deren Reindarstellung bereitete, so dürfte eine ausführliche Darlegung diesbezüglicher Operationen wohl berechtigt sein.

Aethenyltricarbonsäure.

1. Darstellung des Ausgangsmateriales für die Elektrolyse des aethantricarbonsauren Diaethylkaliumsalzes.

Die Aethantricarbonsäure (Aethenyltricarbonsäure, Bernsteincarbonsäure) ist von C. Full[1]) im Laboratorium von M. Conrad[2]) dargestellt und von C. A. Bischoff[3]) neben anderen nach der Conrad'schen Methode synthetisch erhaltenen mehrbasischen Säuren der Fettreihe ausführlich beschrieben worden. Auch jetzt ist die Conrad'sche Methode wohl die einzige, welche die Darstellung größerer Mengen dieser Säure ermöglicht, freilich zunächst in Form des Aethylesters. Weder die Addition des Na-malonsäureesters zum entsprechenden Olefincarbonsäureester[4]), noch die schrittweise Verseifung der geeigneten Tetracarbonsäureester hier $\begin{matrix} CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ und Abspaltung eines Carboxyls in Form des Kohlendioxyds[5]) und noch weniger die Kohlenoxydabspaltung von einem geeigneten Ketontricarbonsäureester[6]) kommen hier in Betracht, weil die Ausgangssubstanzen schwer zugänglich sind und die Reaktionen sehr kompliziert und mit unbefriedigender Ausbeute verlaufen. Daher habe ich die auf der Einwirkung des Chlormalonsäureesters auf Natriummalonsäureester beschriebene Conrad'sche Darstellungsmethode angewendet.

Aus 400 gr des durch Destillation über etwas Natrium vollständig entwässerten Aethylalkohols und 23 gr Natrium stellte ich die Natriumalkoholat-Lösung her. Zu dieser erkalteten Lösung wurde 1 Gr.-Mol (160 gr) des von mir hergestellten frisch destillierten Malonsäureaethylesters zugesetzt

[1]) Dissertation, Würzburg 1886.
[2]) Ber. 12. 749 (197) 12. 752.
[3]) Ber. 13. 2163. A. 15. 1109.
[4]) Ber. 24. 2888 C. 1897 I 28.
[5]) B. 16. 333. B. 23. 633. A. 214. 58.
[6]) Ber. 27. 797.

und umgeschüttelt. Der unter Temperatursteigerung erstarrte Kolbeninhalt läßt sich durch Schütteln und Alkoholzusatz in Lösung bringen und wird dann portionsweise mit 1 Mol (123 gr) des monochlormalonsauren Aethyls versetzt. Die anfangs klare Lösung wird bald durch Kochsalzausscheidung trübe und rahmartig, die Temperatur steigt schließlich über den Siedepunkt des Alkohols, welcher zum größten Teil fortsiedet. Beim öfteren Umschütteln ist die Reaktion nach ca. $^1/_2$ Stunde zu Ende; nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade reagiert die Reaktionsmasse auf Lackmus neutral. Dann wird auf dem Wasserbade im Kohlensäure-Strom (um lästiges Stoßen zu vermeiden) der Alkohol abdestilliert und die salbenartige Masse mit Wasser bis zur Lösung des Kochsalzes versetzt. Die oben schwimmende Esterschicht wird nach ihrer Trennung mit etwas Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Ausaethern der wässrigen Kochsalzlösung ist nicht lohnend. Statt den Alkohol abzudestillieren und Kochsalz durch Wasserzusatz zu lösen, saugte ich bei der Darstellung einer zweiten Portion des Esters den Brei durch Glaswolle scharf ab, wusch den Kochsalzniederschlag mit Aether nach und destillierte bei ca. 60° im Kohlensäure-Strome Alkohol und Aether vom Filtrat ab. Der Ester bleibt dann ohne weiteres trocken und alkoholfrei. Wenn man (nach Bischoff) ohne den Alkohol vorher abzudestillieren das Kochsalz durch Wasserzusatz in Lösung bringt, bleibt in den alkoholhaltigen Mutterlaugen ein Teil des Esters gelöst, was ein umständliches Ausaethern nötig macht. Der rohe trockene Ester muß im Vacuum fraktioniert werden, da sonst unter Atmosphärendruck bei 277—278° eine merkliche Zersetzung unter Kohlendioxyd-Abspaltung (Bildung des Bernsteinsäureesters) eintritt. Das Fraktionieren mußte wiederholt ausgeführt werden und nahm einige Tage in Anspruch. In den Vorläufen erhielt ich neben ca. 5 gr des Monochloressigsäureesters ca. 20 gr des Malonsäureesters; auch eine kleine Menge des Bernsteinsäureesters wurde in der Fraktion zwischen 120—140° (11 mm), gefunden. Der durchdringende,

charakteristische Geruch, K.P. desselben (210—214°), F.P. der rein dargestellten Säure und deren Anhydridbildung ließen den Bernsteinsäureaethylester sicher erkennen. Die klare, geruchlose Hauptfraktion siedete bei 146—148° (10 mm), bei 725 mm ist ihr Siedepunkt 273—275° allerdings unter schwacher Zersetzung. Spezifisches Gewicht 19/15 = 1,087.

Bischoff hat von dem zwischen 270—280° siedenden Produkt 67,6% gegen die Theorie erhalten; meine Ausbeute war aus dem innerhalb 2° übergehenden Ester, 57% der theoretischen Menge = 246 gr.

Es wird im Bericht von Bischoff nichts mehr von den höher siedenden Fraktionen angegeben. Sie waren aber bei seiner Darstellung des Esters sicher vorhanden, wie aus dem Vergleiche seiner »rohen Hauptfraktion« (270 bis 285°) mit dem reinen Ester (277°) ersichtlich ist. Ich erhielt jedesmal beträchtliche Mengen der Nachläufe, besonders bei der Darstellung der zweiten Portion, wo ich vor dem Zusatz des Chloressigsäureesters die ausgeschiedene Natriumverbindung[1]) des Malonsäureesters nicht in Lösung gebracht habe. Auf die Notwendigkeit, diese Verbindung in Lösung zu bringen, ist aber nirgends bei Bischoff hingewiesen. Die näheren Betrachtungen darüber und die Verarbeitung der Nachläufe sind bei der Darstellung des Propan-αββγ-Tetracarbonsäureesters dargelegt. Im Fraktionierkolben blieb bei mir oberhalb 190° (10 mm) ein krystallinisch erstarrender Rückstand. Die Untersuchung desselben gebe ich bei der Darstellung des aethantetracarbonsauren Aethylesters an.

Um den erhaltenen Ester zu identifizieren und auf die Reinheit zu untersuchen wurden von mir: 1. die Elementaranalyse des Esters ausgeführt und 2. die freie Aethenyltricarbonsäure dargestellt. Da ich über die verschiedenen, hier möglichen Estersäuren keine Angaben in der Literatur gefunden habe, wurden dieselben auch gelegentlich untersucht und miteinander verglichen.

[1]) Gemisch $CHNa(COOC_2H_5)_2$ und $CNa_2(COOC_2H_5)_2$ vergl. Literatur bei der Darstellung der Dicarbintetracarbonsäureester.

1. Nach der Theorie berechnet sich die Zusammensetzung des Esters auf 53,63% C und 7,37% H.

Die Elementaranalyse ergab:

0,3824 gr des Esters lieferten — 0,7499 gr CO_2 und 0,2526 gr H_2O = 53,48% C und 7,38% H.

0,2598 gr des Esters lieferten — 0,5106 gr CO_2 und 0.1751 gr H_2O = 53,60% C und 7,54% H.

2. Darstellung der freien Säuren:

5 gr des Esters wurden mit 5 gr des in 10 ccm Wasser gelösten Aetzkalis in der Kälte kräftig geschüttelt. Die zuerst entstandene, butterartige Masse löst sich unter heftiger Erwärmung auf, wobei der Alkohol wegsiedet. Die freie Säure wird durch Ausschütteln mit Aether der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung und Abdunstenlassen der aetherischen Lösung in krystallinischen Krusten erhalten. Nach Umkrystallisieren der rohen Säure aus warmem Aether und Wasser erhielt ich ca. 2 gr einer bei 159° schmelzenden Säure, welche bei der Elementaranalyse folgende Resultate ergab:

0,2734 gr Substanz ergaben 0,3699 gr CO_2 und 0,0926 gr H_2O = 36,90% C und 3,79% H.

0,2988 gr Substanz ergaben 0,4041 gr CO_2 und 0,1021 gr H_2O = 36,88% C und 3,82% H.

Die Theorie verlangt: 37,03% C und 3,73% H.

Damit ist die Säure als Aethenyltricarbonsäure identifiziert.

Die Natrium- und Kaliumsalze der Säure sind sehr zerfliesslich; Salze der alkalischen Erden sind in kaltem Wasser leicht löslicher als in heißem. Der Verseifungsvorgang verläuft genau nach der Schilderung von C. A. Bischoff; jedoch bei der Anwendung einer wässerigen Kalilauge 1 : 1 in der Hitze, — was ich mit einer Portion des Esters ausgeführt habe —, entstehen neben der Säure mit F. P. 159° (Aethenyltricarbonsäure) noch die Säuren von F. P. 128° —130° und 180—185°. Die letzte erweist sich durch F. P. und Anhydridbildung als Bernsteinsäure, die erste verriet

sich durch F. P.-Zersetzung beim Schmelzen und Auftritt der stechenden Dämpfe (Propionsäure) als Isobernsteinsäure (Methylmalonsäure). Die beiden Säuren ließen sich durch die verschiedene Wasserlöslichkeit trennen. Die Isobernsteinsäure ist in Wasser leichter löslich.

Die Estersäuren erhielt ich als Nebenprodukte in Form ihrer Kaliumsalze bei der Darstellung des Diestermonokaliumsalzes. Zu der Schilderung dieser Operationen möchte ich jetzt übergehen.

In den Vorversuchen mit kleinen Mengen hat sich der für die Ausbeute am Diestermonokaliumsalz sehr nachteilige Einfluss des Wassers gezeigt. Er beruht wahrscheinlich auf der hydrolytischen Spaltung des Monokaliumestersalzes in freies Alkali und Estersäure. Diese geht beim Ausschütteln mit Aether mit dem unveränderten Ester in die aetherische Lösung über, wobei die wässrige Lösung an Alkali angereichert wird. Dieses Alkali führt dann neue Mengen des Monokaliumestersalzes in Dikaliumsalze über. Jedenfalls besitzt eine alkoholische aber wasserhaltige Kaliumhydroxydlösung die Neigung, vorwiegend Di- und Trikaliumsalze zu bilden. Ein Monokaliumdiestersalz, welches früher sich klar im Alkohol löste, löst sich in Alkohol nicht mehr auf, wenn es, in Wasser gelöst, abgedampft oder im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet worden ist. Der unlösliche Teil enthält mehr Kalium als dem Monokaliumdiestersalz entspricht und besteht hauptsächlich aus dem Dikaliumsalz der Monoestersäure. Im aetherischen resp. alkoholischen Auszug sind die freien Estersäuren vorhanden. Deswegen erweisen sich die Methoden der Halbverseifung und Trennung der Verseifungsprodukte unter Anwendung von Wasser (vergl. Brown u. Walker A. 274. 48) hier als völlig unanwendbar, da das System: Estersaures Dikaliumsalz + Estersäure + aq stabiler ist, als das Monokaliumsalz der Diestersäure + aq.

Unter Berücksichtigung obiger Tatsachen versuchte ich die Verseifung des aethenyltricarbonsauren Esters zu dem Monokaliumsalz der Diestersäure folgendermaßen auszuführen:

Ich verwendete eine Aetzkalilösung in abs. Alkohol mit 82,21 gr KOH im Liter (1,46 fach normal). Zu der auf — 5° abgekühlten Lösung von 0,5 Mol des Esters in 250 cc. abs. Alkohol wurden auf gleiche Temperatur abgekühlte 342 cc der Lauge, also die theoretische Menge des zur Verseifung eines Karboxyls nötigen Alkalis zugesetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die farblose Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und wenn sie sich auf 8° erwärmt hat, bemerkte ich eine rasche Temperatursteigerung auf 15° und Entstehung einer Trübung. Am nächsten Tage erwärmte ich das deutlich alkalisch reagierende Gemisch auf dem Wasserbade, wobei die alkalische Reaktion sehr abgenommen hat. Beim Verdünnen einer Probe mit Wasser und Erwärmen kommt aber wieder eine deutlich alkalische Reaktion zum Vorschein. Beim Versuche, Alkohol abzudestillieren, stößt die opaleszierende Lösung sehr stark; Kohlendioxydstrom bewirkt Ausscheidung der Pottasche, vermutlich durch Zersetzung des Esterkaliumsalzes. Daher wurde das Abdestillieren des Alkohols im Wasserstrome rasch ausgeführt. Dabei scheiden sich schleimige Massen ab, welche mit Salzsäure nicht aufbrausen und beim Behandeln mit Alkohol einen in diesem unlöslichen, pulverigen Niederschlag hinterlassen, welcher hauptsächlich aus Aethenyltricarbonsäureesterdikalium-Salz besteht. Durch wiederholtes Behandeln der salbenartigen Masse mit Aether wurden nach Abdestillieren desselben ca. 28 gr. einer dicken Flüssigkeit erhalten. Mit wenig Wasser geschüttelt, ergibt sie zwei Schichten: Die untere, im Wasser unlösliche besteht aus dem unverändert gebliebenen Ester. Die obere, wäßrige, stellt nach Verdunsten des Wassers im Vacuum eine syrupöse, schwach sauer reagierende Flüssigkeit dar, welche die wäßrige Pottasche-Lösung beim Erwärmen zersetzte und sich bei weiterer Untersuchung als identisch mit der auf anderem Wege dargestellten Aethenyltricarbonsäurediäthylester-Säure erwies. Vielleicht ist sie durch die Wirkung des Kohlendioxyd-Stromes erzeugt worden. Das ätherunlösliche Gemisch der Estersalze wurde dann noch-

mals mit heißem, abs. Alkohol behandelt, die schwerlöslichen Di- und Trikaliumsalze jedesmal abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Sie sind nicht ganz unlöslich, weil sie beim Einengen der alkohol. Lösung und beim Verdunsten im Vacuum noch in kleinen Mengen ausfallen. So erhielt ich über 20 gr. dieser Salze. Sie haben bei meinen Versuchen auch eine Verwendung gefunden. Das für die Elektrolyse nötige Ester-Kalium-Salz ist in Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich; es war also in dem alkoholischen Auszug enthalten, seine Gewinnung aus der Lösung war aber nicht ganz einfach. Die klare, alkoholische Lösung des Ester-Kalium-Salzes begann sich beim Einengen wieder zu trüben; durch Zusatz von Alkohol ließ sich das Ausgeschiedene nicht wieder in Lösung bringen, d. h. es war kein, durch bloße Konzentrationszunahme ausgeschiedenes Monokaliumestersalz mehr. Die alkoholische Lösung reagierte zuerst deutlich alkalisch, daher konnte ich den Niederschlag als eine durch den Rest von Alkali bewirkte Weiterverseifung des Monokaliumestersalzes betrachten. Nach einiger Zeit ist die Reaktion neutral geworden, das Ausgeschiedene wurde abgenutscht und mit Alkohol nachgewaschen — es waren der Hauptsache nach Dikaliumestersalze. Die nunmehr klare und neutrale alkoholische Lösung trübte sich wieder beim weiteren Einengen. Jetzt war die Entstehung der Dikaliumestersalze kaum warscheinlich, daher untersuchte ich den abgenutschten und mit viel Alkohol ausgewaschenen Niederschlag auf den Kaliumgehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure, wobei ich folgende Zahlen gefunden habe:

0,2305 gr. des Salzes ergaben 0,0882 gr. K_2SO_4=17,18 % K.
0,2914 „ „ „ „ 0,1125 „ K_2SO_4=17,34 % K.
Ein $(CH_2CH)(COOC_2H_5)(COOK)_2$ Salz enthält 29,40 % K.
Ein $C_2H_5(COOC_2H_5)_2COOK$ „ „ 15,28 % K.

Der untersuchte Körper steht also dem Kaliumgehalt nach, dem Monokalium-Salz sehr nahe, ist aber in Alkohol unlöslich. Es liegt nahe, anzunehmen, daß der Körper ein $\begin{matrix}CH_2COOK\\|\\CH(COOC_2H_5)_2\end{matrix}$ Ester-Salz ist, in welches sich beim

Erwärmen das als Hauptmenge in alkoholischer Lösung enthaltene Salz $\begin{matrix} CH_2\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ COOK \end{matrix}$ umsetzt. Die Konstitution des letzten ist durch Ergebnisse der Elektrolyse sicher festgestellt, der Konstitutionsnachweis des ersten, alkoholunlöslichen Salzes würde am sichersten durch Elektrolyse z. B. mit Kaliumacetat gebracht. Dazu war aber die Menge der Substanz zu klein (4 gr). Wahrscheinlich ist diese noch durch etwas Dikaliumestersalz verunreinigt.

Ich wollte den in alkoholischer Lösung sich abspielenden Vorgang durch das Erwärmen beim Einengen nicht weiter begünstigen, unterließ daher das Abdestillieren und Abdampfen des Alkohols und stellte nun die klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, um sie von Alkohol zu befreien. Nach einigen Wochen war die ganze Alkoholmenge absorbiert und das Esterkaliumsalz stellte sich als gelbliche, honigartige Masse mit schwachem eigenartigen Geruch dar. Leider ging bei Erneuerung der Schwefelsäure und dem Evacuieren, durch Bruch des Exsiccators infolge des Vacuums, diese ganze Menge (über 60 gr) des Esterkalium-Salzes zu grunde.

Eine neue Portion desselben stellte ich durch Verseifung eines Moleküls (264 gr) des Esters in 250 cc. abs. Alkohol mittels 683 cc. der titrierten Lauge (1,46 n) in etwas anderer Weise dar. Beide Lösungen wurden abgekühlt und die Lauge zur Esterlösung unter starkem Rühren eingetropft. Im Laufe der Operation scheiden sich wieder, jetzt allerdings geringere Mengen der unlöslichen Salze aus. Der Alkohol wurde im Vacuum bei 25 bis 30° rasch abdestilliert und der schmalzartige Abdampfrückstand mit Aether mehrmals ausgezogen. Der ätherische Auszug ergab neben ca. 40 gr des unverseiften Esters etwa 3 gr der rohen, freien, wasserlöslichen Estersäure. Die in Aether unlösliche, konsistenter gewordene Masse behandelte ich mehrmals mit heissem abs. Alkohol, nutschte den

Niederschlag (ca. 26 gr) ab, und ließ die klare, alkoholische Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Ich mußte einigemale den sich bildenden Niederschlag (wieder alkoholunlöslich) abnutschen und nach zweimonatlichem Stehen war ich im Besitz von ca. 175 gr fast alkoholfreien, in wässriger Lösung schwach alkalisch reagierenden Ester-Kalium-Salzes.

Ich untersuchte es auf den Kaliumgehalt und die Zahl der Estergruppen: 6,5293 gr des Ester-Kalium-Salzes wurden in Wasser gelöst zu 100 ccm im Meßkolben aufgefüllt und zur Bestimmung des Kaliumgehaltes 3 Proben zu 20 ccm mit Schwefelsäure abgeraucht. (Jede Probe enthielt 1,3058 gr der Substanz).

Es ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0,4392 gr K_2SO_4 = 15,10 % K
2. 0,4387 „ „ = 15,09 % K
3. 0,4379 „ „ = 15,06 % K

Nach der Theorie berechnet sich:

K-Gehalt auf 15,28 %.

Im Ester sind möglicherweise noch Spuren von Alkohol vorhanden, wodurch ein zu niedriger Kaliumgehalt sich erklärt.

Zum Zweck der Bestimmung der Zahl der Estergruppen wurden die Esterkaliumsalz-Proben mit dem Ueberschuß von alkoholischer Kalilauge verseift und der Rest des Alkalis titriert. 3 Proben der Estersalzlösung zu je 10 ccm (0,6529 gr Esterkalium-Salz wurden mit 5 ccm 1,464 n Kaliumhydroxydlösung verseift und der Ueberschuß der Lauge mit $\frac{n}{10}$ HCl unter Zusatz von Bariumchlorid mit Phenolphtalein zurücktitriert; dabei sind von der $\frac{n}{10}$ HCl verbraucht: 1) 22,6 ccm 2) 22,5 ccm 3) 22,9 ccm, was von der theoretisch notwendigen Menge (22,24 cc. $\frac{n}{10}$ HCl) nicht sehr abweicht.

Gelegentlich wollte ich auch die bis jetzt kaum untersuchten Estersäuren herstellen und miteinander vergleichen.

Zuerst wurde Diestermonosäure aus dem Diestermonokaliumsalz hergestellt und mit der aus dem ätherischen Auszug des Verseifungsgemisches mit Wasser ausgezogenen Estersäure verglichen. Die aus dem Esterkalium-Salze mittels Salzsäure freigemachte Estersäure läßt sich leicht durch Extraktion mittels Aether rein erhalten.

Die Säuren von beider Herkunft erwiesen sich als schwach saure, dicke, syrupöse Flüssigkeiten und kristallisierten auch beim längeren Stehen im Exsiccator nicht; an der Luft werden sie dünnflüssig. Ihre Baryum-Salze (mittels $Ba(OH)_2$ erhalten) sind in kaltem und heißem Wasser ohne Unterschied sehr leicht löslich. Das lasurblaue, zerfließliche Kupfersalz erscheint als halbweiche, blättrige Masse. Beide Estersäuren geben beim Verseifen die leicht durch den F. P. 159° erkennbare Aethenyltricarbonsäure.

Die bei der Herstellung des Diestermonokaliumsalzes leider immer in großen Mengen entstehenden Monoesterdikaliumsalze, wollte ich auch auf ihr Verhalten bei der Elektrolyse gelegentlich prüfen; ich habe sie daher, weil diese Körper resp. die entsprechenden Estersäuren kaum bis jetzt untersucht worden sind, etwas eingehender, als es für bloße Feststellung der Reinheit nötig war, behandelt. 20 gr der durch Ausziehen mit Alkohol als Rückstand des Verseifungsproduktes erhaltenen, sehr zerfließlichen Salze, wurden in Wasser gelöst und mehrmals durch vorsichtigen Alkoholzusatz fraktioniert gefällt. In den ersten Fraktionen fallen mit kleiner Menge Pottasche vermischt, ca. 4 gr des Trikaliumsalzes der Aethenyltricarbonsäure aus. In den Mittelfraktionen erhielt ich über 12 gr des Monoesterdikaliumsalzes. Dieselben ergaben nach der Reinigung durch wiederholtes Fällen einen ziemlich richtigen Kaliumgehalt. Die, gegen Ende der Fällung erhaltenen Anteile, über 3 gr, enthielten bedeutend weniger Kalium als die Dikaliumsalze. Es scheint höchst wahrscheinlich, daß in diesen Fraktionen ein alkoholschwerlösliches Salz ausfällt, welches auch beim Einengen der alkoholischen Lösung des Monokaliumdiestersalzes sich ausschied. Die verschiedenen

Fällungsfraktionen ergaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure folgende Kaliumgehalte:

1. Die Mittelfraktion

0,3025 gr des Salzes — 0,1966 gr K_2SO_4 = 29,19 % K
0,2848 „ „ „ — 0,1846 „ „ = 29,11 % K
Der theoretische Gehalt des $C_2H_3COOC_2H_5(COOK)_2$ ist 29,40%.

2. Die Endfraktion (nur ca. 1,5 gr) ergab:

0,2103 gr des Esterkaliumsalzes —0,0986 gr K_2SO_4 =21,05% K
0,2455 „ „ „ —0,1161 „ „ =21,24% K

Noch zweimal gefällt ergab dieses Esterkaliumsalz:
0,2095 gr des Esterkaliumsalzes 0,0808 gr K_2SO_4 = 17,32% K
Die Theorie verlangt 15,28 % K.

Die weitere Reinigung konnte ich wegen Materialmangels nicht ausführen. Aus der klaren, alkoholischen Lösung hat sich beim Stehen im Vacuum etwas alkoholunlösliches Salz ausgeschieden; es ergab folgenden Kaliumgehalt:

0,2541 gr Substanz — 0,1087 gr K_2SO_4 = 19,21 % K
0,2088 „ „ — 0,0902 „ „ = 19,40 % K

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich, entsteht bei der Verseifung des äthantricarbonsauren Esters neben Di- und Trikaliumsalzen und gleichzeitig mit alkohollöslichem Diestermonokaliumsalz, welches die Konstitution

$CH_2\,COOC_2H_5$
|
$CH\cdot COOC_2H_5$ aufweist[1]), ein alkoholunlösliches Ester-
|
$COOK$

Kalium-Salz mit gleichem Kaliumgehalt. Dieses findet sich im Niederschlag der Trikalium- und Dikaliumsalze und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des alkohollöslichen Ester-Kalium-Salzes rasch beim Erwärmen, langsam beim Verdunsten dieser Lösung ab. Ich verseifte den Rest dieses Salzes und bekam die bei 159° schmelzende Aethenyltricarbonsäure. Es liegt nahe, anzunehmen, daß

[1]) Vergl. die Resultate der Elektrolysen.

das fragliche Salz das $\begin{array}{l}CH_2\,COOK\\|\\CH\,(COOC_2H_5)_2\end{array}$ Kaliumsalz des Aethenyl-

dicarbonsäureesters ist. Den sicheren Aufschluß würde hier eine Elektrolyse geben, welche aber wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden konnte.

Untersuchung des Aethenyltricarbonsäuremonoesters.

Da ich neben der freien Aethenyltricarbonsäure auch

im Besitz der $\begin{array}{l}CH_2\,COOC_2H_5\\|\\CH\,COOC_2H_5\\|\\COOK\end{array}$ war, stellte ich noch aus 5 gr

der oben erhaltenen Salze von 29,19% K, also von $C_2H_3 \cdot (COOC_2H_5)(COOK)_2$ die freie Diestermonosäure dar, welche sich durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern leicht erhalten ließ. Aus Wasser und Alkohol läßt sich diese Estersäure wegen der Leichtlöslichkeit nicht auskristallisieren; dabei tritt beim Stehen mit Alkohol eine nicht unbeträchtliche Veresterung ein. Daher mußte das Umkrystallisieren aus Wasser geschehen. Eine konz wäßrige Lösung der Estersäure nimmt beim längeren Stehen im Vacuum über Schwefelsäure eine halbweiche, blättrige Konsistenz an. Die Reaktion ist deutlich sauer; die Säure zersetzt Baryumkarbonat und erfordert zur Neutralisation eine zwei Karboxylen entsprechende Alkalimenge, wobei die in der Kälte genau neutralisierte, verdünnte Lösung in der Hitze deutlich alkalisch wird. Das Kupfersalz stellt eine blaugrüne Masse dar. Die Salze der alkalischen Erden sind etwas weniger in heißem, als in kaltem Wasser löslich; die Alkalisalze sind sehr zerfließlich.

Da die alkoholunlöslichen Salze (mit 29,19% K) auch als Elektrolysenmaterial dienen sollten, wollte ich die ihnen zugrunde liegende Säure sicher als $C_2H_5\,COOC_2H_5\,(COOH)_2$ identifizieren. Die Titration in einer verdünnten, alkoholischen Lösung schien dazu sehr geeignet zu sein. 0,01 Mol der

Säure (1,9008 gr) in 50 % Alkol gelöst, wurde zu 100 cc. aufgefüllt, 5 Proben zu 10 ccm abpipettiert und mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge mit Phenolphtalein als Indikator titriert. Theoretisch sollen in 10 ccm enthaltene 0,001 Mol der Säure 0,002 Mol NaOH, d. h. 20 cc. $\frac{n}{10}$ Lauge verbrauchen. Es wurden verbraucht: 1) 20,0; 2) 20,2; 3) 20,2; 4) 20,15 und 5) 20,3 cc. Lauge, durchschnittlich 20,17 cc. Damit ist auch diese Substanz als für die Elektrolyse genügend reines $C_2H_3 \cdot (COOC_2H_5)\ (COOK)_2$ Salz identifiziert.

Elektrolyse des äthenyl-tricarbonsauren Diesterkaliumsalzes mit Kaliumacetat.

Kathodenraum:

40 % Kaliumcarbonat. Während des Prozesses wird ein Kohlensäurestrom durchgeleitet.

Anodenraum:

0,2 Mol des Esterkalium-Salzes 51,25 gr (0,2 · 3 Mol des Kaliumacetats 58,89 gr) auf 76 % Acetat umgerechnet 77,5 gr. Wasser 54,7 gr (18,6 im Acetat enth.)

Molekular-Verhältnis:

Esterkalium-Salz: Kaliumacetat wie 1 : 3.

Salzmenge : Wassermenge:

wie 1,5 : 1 · J = 1,5 Amp.; Batteriespannung 20 Volt.

Der klare, schwach alkalisch reagierende Elektrolyt trübt sich schon nach 10 Min. nach Schließung des Stromes und der entstehende Ester erscheint auf der Oberfläche des Elektrolyten als gelbliche, stark lichtbrechende Tröpfchen, welche bald zu einer Schicht zusammenfließen. Die an der Anode sich reichlich entwickelten Gase bringen den Ester rasch auf die Oberfläche und entziehen ihn der Stromwirkung. Sie besitzen einen esterartigen, zuerst nicht unangenehmen, jedoch äusserst intensiven Geruch nach Akrylsäureester und Aldehyden. Wie die spätere Untersuchung zeigte, sind in der Tat diese Körper entstanden. Der Versuch wurde 7 Stunden fortgesetzt.

Während dieser Zeit mußte der entstehende Ester zweimal abgetrennt werden; dabei erhielt ich mit dem Stromaufwand von 10,5 Amp. St. 17,5 gr des mit Magnesiumsulfat getrockneten Esters. Die Reaktion der Flüssigkeit ist während des ganzen Versuches neutral geblieben.

Die aus dem Anodenraum abziehenden Gase zeigten folgende Zusammensetzung in Prozenten:

h	CO_2	schwere Kohlenwasserstoffe.	O_2	CO	C_2H_6
9	80,2	2,6	0,4	0,8	16,0
11	80,4	1,6	1,3	2,6	14,1
1	79,8	2,4	1,0	1,2	15,6
2	79,8	2,4	0,8	1,2	15,8
3	78,4	1,2	0,2	0,8	19,4

Der erhöhte Gehalt der Gase an schweren Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Sauerstoff um 11^h ist die Folge der Störung in der Zirkulation des Kühlwassers. Die eingetretene Erwärmung des Elektrolyten hat sogleich das Steigen der Zersetzungsprozesse als Folge gehabt.

Ueber Nacht schied sich eine kleine Menge von Kaliumbicarbonat aus dem Elektrolyten ab. Nach dem Abfiltrieren desselben wurde die Elektrolyse noch 7 Stunden fortgesetzt. Dabei erhielt ich mit 9 Amp. Stunden Stromverbrauch noch 7 gr des Esters. Strom- und Material-Ausbeute war viel schlechter als am ersten Tage.

Das Anwachsen des Aethangehaltes zeigt, daß der Elektrolyt an Esterkalium-Salzen erschöpft ist. Daher setzte ich noch die Hälfte der ursprünglichen Menge der Salze[1]) und 27 gr Wasser zu und elektrolysierte weiter mit 2 Amp. Stromstärke. Beim Aufwand von 16 Amp. St. war die

[1]) 25,7 gr Esterkalium-Salz (0,1 Mol) + 29,5 gr Kaliumacetat (0,3 Mol).

Ausbeute an getrocknetem Ester 23 gr. Die Zusammensetzung der Gase war diesmal:

h	CO_2	schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	C_2H_6
830	82,2	1,0	0,2	0,2	16,3
9	82,0	1,1	0,4	0,3	16,0
10	81,4	1,3	0,5	0,4	16,3
11	78,8	1,2	1,0	0,4	18,4
12	78,4	1,8	0,6	0,8	18,1
2	78,4	0,8	0,8	1,2	18,6
3	78	1,0	1,0	1,4	18,6

Die erschöpfte Lösung nochmals elektrolysiert ergab nunmehr mit Stromaufwand von ca. 18 Amp.St. nur etwa 9 gr des Esters,

Zum Unterschied von den früheren, trat bei dieser Elektrolyse die saure Reaktion des Elektrolyten trotz wiederholter Neutralisation immer wieder auf; die Gase sind viel sauerstoffreicher geworden. Endlich vollzog sich hauptsächlich die Zersetzung des Kalium-Acetats und die Regeneration der Säuren. Alle diese Erscheinungen waren schon am Ende des vorhergehenden Versuches bemerkbar.

Nach Zusatz von Kaliumacetat um 12^h hat sich noch in 3 St. ca. 1,5 gr des Esters gebildet.

Ich erhielt im Ganzen 57,5 gr des trockenen Esters mit Aufwand von 53,5 Amp. Stunden. Es ist nicht ohne Interesse, die Stromausbeute, resp. die mit 1 Amp.St. erzeugte Estermengen in verschiedenen Stadien des Versuchs zu vergleichen; theoretisch erzeugt 1 Amp.St. 1,76 gr des Esters. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

I. Mit dem frischen Elektrolyten: 17,5 gr Ester mit 10,5 Amp. St., 1 Amp. St. erzeugte 1,66 gr des Esters.

II. Mit dem gebrauchten Elektrolyten: 7,5 gr Ester mit 9,0 Amp. St., 1 Amp. St. erzeugte 0,8 gr des Esters.

III. Nach Zusatz des Esterkalium-Salzes und Acetat: 23 gr Ester mit 16,0 Amp. St. 1 Amp.St. erzeugte 1,44 gr des Esters.

IV. Mit dem verdünnten und erschöpften Elektrolyten: 10 gr Ester mit 18,0 Amp.St. 1 A.St. erzeugte 0,55 gr des Esters.

Daraus zeigt sich deutlich der Vorteil der Anwendung möglichst konzentrierter Ester-Kalium-Salz-Lösungen.

Wenn man als ausschließliches Produkt des Prozesses den nach der Reaktion

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CHCOOC_2H_5 + CH_3COOK \\ | \\ COOK + KOOC \cdot CH_3 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 + 2\,CO_2 + 2\,K^+ \end{array}$$

entstehenden Aethylester der Methylbernsteinsäure betrachtet, so können theoretisch aus 0,3 Mol des Esterkalium-Salzes und 0,3 Mol des Acetats — 0,3 des Esters, d. h. 56,43 gr desselben entstehen und zwar wäre dazu ein Stromaufwand von 32,18 Amp. St. und für die Zersetzung der ganzen Menge des Salzes ein solcher von 64,36 Amp.-St. nötig[1]). Der Vergleich des theoretischen mit dem wirklichen Stromverbrauch zeigt, daß der Prozeß sehr glatt verlief und daß; was auch die Gasanalysen-Resultate bewiesen, keine bedeutenden Oxydationsvorgänge stattfanden. Die gegen die Theorie zu hohe Esterausbeute weist daraufhin, daß entweder neben $CH_2COOC_2H_5$ und CH_3 | | Komplexen sich noch andere Atom-
$CHCOOC_2H_5$ |
gruppen in der Synthese beteiligt haben, oder daß das entstandene Produkt mit den nicht von der Synthese stammenden Körpern verunreinigt ist.

Die bei den zwei letzten Versuchen erhaltenen Portionen des Esters reagierten sauer, daher wurde der Ester mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, getrennt und getrocknet. Die aus dem gebrauchten Elektrolyten erhaltene Portion von 19 gr schrumpfte zu 7 gr zusammen und jetzt war die Gesamtmenge des Esters nur 40 gr. Aus der ein-

[1]) Stromverbrauch f. Zersetzung 1 Mols des Salzes ist gleich 53 635 Amp. St.

gedampften Natriumbikarbonat-Lösung erhielt ich durch Ausziehen mit Alkohol ca. 4 gr des Kaliumacetats und ca. 2 gr des Esterkalium-Salzes, welche im Ester gelöst und eingeschlossen waren. Das Alkoholunlösliche erwies sich als Natriumacetat; die saure Reaktion des Esters rührte also von der darin gelösten Essigsäure her.

Um den erschöpften, sauren Elektrolyten auf die darin gebliebenen Körper zu untersuchen, zersetzte ich 20 cc. davon mit Salzsäure und gewann daraus ca. 1 gr der Aethenyltricarbonsäure, was auf den Gehalt an unverbrauchten Esterkalium-Salzes von 4—5 gr in der ganzen Menge (ca 90 cc.) hinwies. Dann destillierte ich den stark nach Aldehyden riechenden Rest und erhielt zwischen 20—30° ca. 3 cc. eine alle Eigenschaften der Acetaldehydlösung aufweisenden Flüssigkeit. Sie reduzierte Silberlösung, lagerte Natriumbisulfit an usw. (Bei der Reaktion von Rimini — violette Färbung).

Die Hauptmenge der Aldehyde war durch die Gase mitgerissen worden. In der Nähe von 100° sind einige ccm. einer sauren Flüssigkeit übergegangen; durch Kakodyl-Reaktion und Bildung des basischen Ferriacetats war die Essigsäure in dieser Fraktion leicht nachgewiesen; sie war durch die Säureregeneration entstanden. Der Rest des Destillates wurde mit Soda übersättigt und nochmals destilliert; er ergab zwischen 70—85° eine kleine Menge Flüssigkeit, welche mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erwärmt unter Grünfärbung einen scharfen Geruch nach Formaldehyd zeigte. Die Jodoformreaktion blieb dabei aus. Mit Nitroprussidnatrium, Phenylhydrazin und Natronlauge (Reaktion von Rimini Chem. Z. 1902 26, 246) deutliche Rotfärbung. Ich habe daraus auf die Anwesenheit CH_3OH geschlossen. In den höher siedenden Fraktionen war nur Essigsäure vorhanden.

Nach diesen Ergebnissen der Analyse des Elektrolyten konnte ich leicht die Anwesenheit der Alkohole und Aldehyde im synthetischen Produkt erwarten. Um diese vom Ester zu trennen und den Ester zu trocknen, ließ ich dessen

ganze Menge (ca. 40 gr) mit $CaCl_2$ stehen. Aus dem Niederschlag und der Lösung des $CaCl_2$ konnte ich durch vorsichtiges Erhitzen ca. $1^1/_2$ ccm einer wäßrigen Lösung der Alkohole abdestillieren. Die Menge war jedoch zu gering, um irgendwelche Trennungen zu gestatten. Ein Teil der Flüssigkeit mit Kalilauge und Jod erwärmt, ergab kein Jodoform, was Anwesenheit von Aethylalkohol ausschließt; ein anderer Teil wurde zum Kochen erhitzt und in die Dämpfe eine glühende CuO-Spirale eingeführt: Die stechenden Dämpfe des Formaldehyds und der Ameisensäure und Reduktion des Kupferoxyds konnte ich leicht konstatieren, das bewies die Anwesenheit des Methylalkohols. Der mit Magnesiumsulfat getrocknete Ester wurde dann einer fraktionierten Destillation unterworfen und zwar zuerst unter gewöhnlichem Atmosphären-Druck bis 715 mm, auf dem Wasserbade, nachher im Vacuum von 10—12 mm im Luftbade. Dabei erhielt ich folgende vier Fraktionen:

I. Zwischen 50—70° bei 715 mm ca. 2 ccm einer leicht beweglichen Flüssigkeit von angenehmem, an Essigäther erinnernden Geruch. Sie wurde mit Kalilauge verseift; im Destillat war ein Alkohol vorhanden, welcher keine Jodof.-Reakt. ergab, wohl aber mit Chromsäure stechende Formaldehyd-Dämpfe entwickelte. (Dämpfe dieses Alkohols reduzierten glühendes Kupferoxyd).

Die in Form des Kaliumsalzes vorliegende Säure verriet sich durch deutliche Kakodylreaktion und basische Ferrisalze als Essigsäure. Diese Fraktion enthielt also das durch die Reaktion

$$\begin{array}{lcll} CH_3COO^- & = & CH_3COO^- & = & CH_3COO \cdot CH_3 \\ CH_3COO^- & & CH_3 + CO_2 & & + CO_2 \end{array}$$

entstandene Methylacetat.

II. Zwischen 70—90° bei 715 mm und bei 10 mm Druck bis 70° gingen ca. 6 ccm über. Dieser Anteil besitzt den betäubenden Geruch der aus dem Anodenraum entweichenden Gase. Er wurde nochmals fraktioniert und die Mittelfraktion zeigte den K.P. gegen 95—100° (nach Siwoloboff bestimmt). Sie entfärbt kräftig alkalische Per-

manganatlösung. Diese Eigenschaften deuteten auf den Akrylsäureester hin. Ich verseifte den Rest der Fraktion mit kalter, verdünnter Kali-Lösung und destillierte nach dem Abstumpfen des Alkalis mit Phosphorsäure, unter Ersetzen des Abdestillierten mit Wasser. Im Destillat wurde durch Jodoform-Reaktion Aethylalkohol nachgewiesen. Der mit Phosphorsäure angesäuerte Kolbeninhalt ergab beim Destillieren eine kleine Menge des sauren Destillats von stechendem Geruch. Das weissé Silbersalz dieser Säure war käsig, in heissem Wasser löslich, beim Erkalten krystallisierte es in kleinen Nadeln. Die Säure lagerte in trockener Chloroformlösung Brom an. Die Gesamtheit dieser Eigenschaften beweist, daß diese Fraktion hauptsächlich aus dem Akrylsäureäthylester bestand. Dieser Ester, welcher auch bei anderen Elektrolysen niemals ausblieb, bildet sich wahrscheinlich aus dem teils schon vorhandenen, teils während der Elektrolyse aus dem Monosalz entstehenden Monoesterdikaliumsalze von der Konstitution: $CH_2 \cdot COOC_2H_5$ durch Abspaltung zweier COO Gruppen und $\begin{matrix} | \\ CH< \end{matrix}\begin{matrix} COOK \\ COOK \end{matrix}$ Umlagerung $\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH< \end{matrix}$ in $\begin{matrix} CH \cdot COOC_2H_5 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$

III. Bei der mehrfachen Destillation der über 75° bei 10 mm Druck destillierenden Anteile erhielt ich ca. 22 gr der gegen 98—100° (10 mm) siedenden Flüssigkeit, deren angenehmer, etwas penetranter Geruch lebhaft an Bernsteinsäureester erinnerte. Sie zeigte den K.P. (719) 215—216° [1]), welcher nach Siwoloboff bestimmt wurde und das Sp. Gew. (19/15) 1,048. Die nach der ersten Destillation ausgeführte Elementaranalyse dieses Produktes ergab:

53,64 % C und 7,82 % H.

Methylbernsteinsäureester enthält theoretisch:

57,41 % C und 8,57 % H.

0,3838 gr des Esters ergaben 0,7549 gr CO_2 und 0,2684 gr H_2O. Nach mehrmaligem Fraktionieren zeigte die mittlere Fraktion des Esters 55,08 % C und 8,07 % H. (0,2156 gr Sub-

[1]) K. P. des methylbernsteinsauren Aethyls 218°.

stanz ergaben 0,4354 gr CO_2 und 0,1556 gr H_2O.) Im Vergleiche mit Methylbernsteinsäureäthylester um 2,33 % C und 0,5 % H zu wenig.

Die weitere Reinigung des Esters mittels fraktionierter Destillation war langwierig und mit bedeutenden Verlusten an Substanz verknüpft. Ich habe mich daher entschlossen die freie Säure herzustellen und diese zu identificieren. Zu diesem Zweck wurden 10 gr des Esters mit alkoholischer Kalilauge verseift. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure des auf dem Wasserbade erwärmten Gemisches war der Geruch der Buttersäure bemerkbar. Diese Säure konnte in kleiner Menge ebensowohl durch die Zersetzung der Methylbernsteinsäure in der Hitze bei Anwesenheit der Kalilauge durch Kohlendioxydabspaltung entstehen, als auch durch Zersetzung der Aethylmalonsäure, welche aus der kleinen Menge des möglicherweise neben $\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CHCOOC_2H_5 \cdot COOK \\ | \\ CH_2COOK \end{matrix}$ im Esterkalium-Salz sich findenden $\begin{matrix} \\ | \\ \\ | \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$ bilden konnte. Jedenfalls war die Menge der Buttersäure sehr gering und ihre Anwesenheit konnte ich nur durch den Geruch konstatieren. Nach Entfernung des Alkohols durch vorsichtiges Abdestillieren der mit Phosphorsäure neutralisierten Lösung (wobei nur kleine Mengen des freiwerdenden Kohlendioxyds auf geringe Zersetzungen hinwiesen) wurde die Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert, die organische Säure ausgeäthert und als warzige Krystallmasse in einer Menge von über 6 gr erhalten. Da sie noch keinen scharfen F. P. zeigte, mußte sie gereinigt werden. Das geschah mit Hilfe des aus heissem Wasser in wohlausgebildeten glänzenden Nadeln krystallisierenden Bleisalzes. Durch Zersetzen desselben in ätherischer Suspension mit Schwefelwasserstoff erhielt ich die Säure völlig farblos. Sie besaß den F. P. 111—112° d. h. genau den F. P. der Brenzweinsäure; gegen 200° erhitzt bildet sie

ein sublimierbares Anhydrid. Ihre, mit Uransalz versetzte Kaliumsalzlösung roch beim Stehen im Sonnenlichte stark nach Buttersäure. Die Elementaranalyse der Säure ergab jetzt folgende Werte:

0,2087 gr. der Säure ergaben 0,3466 gr. CO_2 und 0,1157 gr. H_2O = 45,30% C und 6,20% H.

0,2469 „ der Säure ergaben 0,4104 gr. CO_2 und 0,1364 gr H_2O = 45,32% C und 6,08% H.

Für die Methylbernsteinsäure berechnet sich der Prozentgehalt auf 45,43% C und 6,11% H.

Somit ist der als Hauptprodukt (über 22 gr.) bei der Elektrolyse erhaltene Ester sicher als Diätylester der Brenzweinsäure identifiziert.

IV. Bei der Destillation des rohen Esters erhielt ich nur sehr wenig der zwischen 110°—200° bei 10 mm Druck siedenden Anteile. Sie bestanden aus dem Gemische des oben beschriebenen Esters mit einem anderen, viel höher erst oberhalb 200° bei 10 mm Druck siedenden. Ich erhielt den letzteren in einer Menge von über 7 gr. Er war gegen alkalische Permanganatlösung unbeständig. Eine weitere Reinigung durch Fraktionieren dieses hochsiedenden Esters, dessen Menge ohnehin klein war, schien kaum zweckmässig zu sein. Ich habe daher seine ganze Menge verseift, um die freie Säure zu isolieren. Die Verseifung liess sich durch Abdampfen mit Salzsäure leicht ausführen, die freie Säure erhielt ich als gelbliche schwer in Aether, dagegen leicht in Wasser lösliche Kruste. Von ihrer schwachen Aetherlöslichkeit wurde bei der Reinigung Gebrauch gemacht. Die fein pulverisierte, im Exsiccator getrocknete Säure liess sich durch mehrmaliges Auswaschen mit kleinen Aethermengen von den Verunreinigungen gut befreien; sie war dann farblos und zeigte den F.P. 230°—232°. Um sie weiter zu reinigen, führte ich sie in unlösliches Kupfersalz über (die Säure lässt sich auch mittels des in heissem Wasser löslichen Bleisalzes vorzüglich reinigen) und setzte die Säure mittels Schwefelwasserstoff in Freiheit. In dieser Weise erhielt ich ca. 3 gr. einer in Wasser und

Alkohol sehr leicht, in Aether und Chloroform schwer, in Benzol und Ligroin ganz unlöslichen Säure. Sie bildete harte, rosettenförmige, durchsichtige Krystalle, welche bei 239°—242° unter Zersetzung schmolzen. Das flockige Silbersalz der Säure war ziemlich lichtbeständig, die sandigen Kupfersalze waren blaugrün, Baryumsalz war amorph, alle waren unlöslich. Die stark sauer reagierende Säure bildet sehr leicht lösliche, wasserbeständige neutrale und schwerlösliche saure Alkalisalze.

Da bei dieser Elektrolyse auch die Entstehung eines Tetracarbonsäureesters durch die Vereinigung der zwei Anionenreste des Esterkaliumsalzes nach der Gleichung

$$2 \cdot \begin{array}{l} CH_2COOR \\ | \\ CHCOOR.COO- \end{array} = 2\ CO_2 + \begin{array}{l} CH_2COOR \\ | \\ CHCOOR \\ | \\ CHCOOR \\ | \\ CH_2COOR \end{array}$$

möglich war und dieser Ester dickflüssig und hochsiedend sein sollte, vermutete ich in der aus dem über 200° im Vacuum siedenden Ester dargestellten Säure die Butan-$\alpha\beta\gamma\delta$-tetracarbonsäure. Nach den Literaturangaben schmilzt diese bei 244° und weist ganz analoge Salzbildungs- und Löslichkeitsverhältnisse mit der eben erhaltenen Säure auf. Eine Titration der Säure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge schien mir der einfachste Weg zu ihrer Identifizierung zu sein. Die 4 Proben der Säure in verdünnter alkoholischer Lösung ergaben folgende Zahlen:

0,1809	gr.	verbrauchten	31,1	cc. $\frac{n}{10}$	NaOH
0,1395	„	„	24,0	„ „	„
0,2037	„	„	35,1	„ „	„
0,1104	„	„	18,9	„ „	„

Eine Butantetracarbonsäure würde in denselben Mengen abgewogen:

30,9 23,8 34,8 und 18,8 ccm Lauge verbrauchen.

Die Resultate der Titration stimmen mit den für die

Butantetracarbonsäure berechneten Zahlen bis auf 0,2 ccm überein, wobei die erhaltene Säure durchwegs den grösseren Verbrauch der Lauge aufwies. Ich hoffte dieselbe Säure bei einem der nächsten Versuche als Hauptprodukt zu erhalten, und dann einen schärferen Identitätsnachweis geben zu können.

Ein kurzer Ueberblick über den ausgeführten Versuch ergiebt das Folgende:

Bei der Elektrolyse des Diestermonokaliumsalzes der Aethenyltricarbonsäure mit Kaliumacetat entsteht der als Hauptprodukt erwartete Ester mit einer vorzüglichen Ausbeute und zwar ist es der Diaethylester der Methylbernsteinsäure. Somit ist auch die Konstitution des Esterkaliumsalzes als $CH_2COOC_2H_5$
$CHCOOC_2H_5$
$COOK$
sicher festgestellt, denn das Esterkaliumsalz CH_2COOK
$CH(COOC_2H_5)_2$
würde mit Kaliumacetat Aethylmalonsäureester liefern, welcher nicht nachgewiesen werden konnte.

In kleinen Mengen durch Zusammentritt von zwei elektrolytischen Resten des elektrolysierten Esterkaliumsalzes entstand der Aethylester der Butan-$\alpha\beta\gamma\delta$-tetracarbonsäure.

Andeutungen, ob nicht auch ein Ester aus dem Esterkaliumsalz CH_2COOK
$CH(COOC_2H_5)_2$ etwa entsteht, haben sich keine ergeben: Aethylmalonsäure wurde nicht nachgewiesen. Auch bildet sich Akrylsäureaethlylester, welcher aber in grösseren Mengen nicht auftritt. Der Anhäufung dieses Esters steht vielleicht seine bedeutende Flüchtigkeit im Wege.

Elektrolyse des aethenyltricarbonsauren Diester-monokaliumsalzes mit Kaliumisovalerianat.

Dieser Versuch wurde unternommen, um zu prüfen, ob das aethantricarbonsaure Esterkaliumsalz auch mit Kaliumisovalerianat synthetiche Produkte geben wird, und ob das günstige Ergebnis der vorigen Elektrolyse nicht etwa der Anwesenheit des Kaliumacetats zu verdanken ist. Die synthesebegünstigenden Eigenschaften des letzten Salzes kann man bei Kaliumisovalerianat nicht annehmen. In den von mir in der Einleitung angeführten Arbeiten wurden bei dem Ersatz des Kaliumacetats durch Kaliumisovalerianat stets viel schlechtere Erfolge erzielt; ja manchmal blieb die Esterbildung ganz aus.

Das Kaliumisovalerianat reagiert elektrolytisch in sehr mannigfaltiger Weise; beim Elektrolysieren seiner Lösungen treten neben dem Diisobutyl und Isobutylen verschiedenartige Alkohole auf, (Trimethylcarbinol, Isobutylalkohol u. a.) was auf die grosse Neigung des Isobutylrestes mit Hydroxylionen zu reagieren, hindeutet. Daneben tritt der Isobutylester der Isovaleriansäure und reichlich die freie Isovaleriansäure auf, woraus sich das hier höchst unerwünschte Bestreben der Säureregeneration zeigt.

Bei diesem Versuche wurde das Molekularverhältnis von Esterkaliumsalz zum Kaliumisovalerianat 1 : 3 gewählt. Angewendet wurde: 0,2 Mol des Esterkalium-Salzes (51,25 gr)
0,6 „ „ Valerianates (84,10 „)
Der Elektrolyt wurde in zwei gleichen Portionen mit 1,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert.

Der Gang des Versuches zeigt neben verschiedenen durch die individuellen Eigenschaften des Isovalerianats bedingten Besonderheiten, eine deutliche Auswahltätigkeit des Stromes und selbsttätige Einstellung der für die Esterbildung günstigen Konzentration. Während der ersten 3 Stunden nach der Stromschliessung findet keine Esterbildung statt; dann entsteht in 2½ Stunden die Hauptmenge des Esters, bis schliesslich der Elektrolyt sauer

wird, und die Regeneration der Säure hauptsächlich erfolgt. In diesem Punkte ist die Neutralisation erfolglos, es bildet sich kein Ester mehr. Gleichzeitig mit dem Eintritt der sauren Reaktion, die ja unter Sauerstoffentwicklung stattfinden muss, gingen gesteigerte Oxydationsvorgänge vor sich, was die Erhöhung des Kohlenoxydgehaltes in den Gasen zur Folge hatte. Bemerkenswert ist die Abnahme der Kohlenwasserstoffe und die Zunahme des Kohlenoxydgehaltes der Gase. Bis zum Moment wo die Esterbildung begann, zeigten die Gase keinen Akrylsäureestergeruch: dieser trat aber fast gleichzeitig mit dem Auftreten der Esterschicht auf.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO
8	77,4	21,2	0,6	0,4
10	80,8	17,8	0,6	0,8
11	86,6	10,6	0,8	1,0
12	88,4	9,6	0,8	1,2
1	88,8	8,4	0,4	2,0
2	87,6	9,0	0,4	2,6
3	86,2	9,8	0,5	2,9

Schon aus den Zahlen der Gasanalyse war leicht zu ersehen, dass der Versuch nicht so glatt verläuft und keine so gute Ausbeute verspricht, wie der vorhergehende. Nach 8 Stunden wurde der Apparat entleert, der Ester vom Elektrolyten, da in demselben viel Ester gelöst war, mit Aether getrennt. Die Menge des feuchten, von Aether befreiten Esters war 42 gr.; dazu wurden 15 Amp.-St. verbraucht.

Die zweite Hälfte der Lösung wurde mit 2 Amp. 8 Stunden elektrolysiert. Hier traten die ersten Estertropfen auch erst nach ca. 3 Stunden auf. Die Hauptmenge des Esters erschien während der folgenden 3 Stunden, dann wurde die Lösung trotz wiederholter Neutralisation sauer.

Die Gase zeigten analoge Zusammensetzung.

Hier erhielt ich an rohem, feuchten Ester 35 gr mit dem Stromaufwand von ca. 16 Amp.-St. Theoretisch sind zur Erzeugung von 0,2 Mol des Esters, also zur Zersetzung von 0,4 Mol der Salze 21,45 Amp.-Stunden nötig. Die Hauptmenge des Esters war bei jedem Versuch innerhalb 3 bis 4 Stunden erzeugt. Das deutet auf den Stromverbrauch zur Esterbildung auf ca. 16—18 Amp.-St. hin.

Von den erwarteten Isobutylbernsteinsäurediaethylester konnten theoretisch nur 46 gr entstehen; da aber das Rohprodukt 67 gr wog, so mussten noch verschiedene Nebenprodukte entstanden sein.

Der erschöpfte Elektrolyt wurde zu seiner Untersuchung wie im vorigen Versuch behandelt. Neben einer grösseren Menge der Isovaleriansäure und wenig unverbrauchtem Esterkaliumsalz enthielt er ziemlich viel Aldehyd. In einer zwischen 80°—100° übergehenden Fraktion konnte ich auch Alkohole, welche Jodoformreaktion ergaben, reichlich nachweisen.

Vor der Fraktionierung wurde der rohe, sauer reagierende Ester mit Bikarbonatlösung geschüttelt; dabei entwickelte sich reichlich Kohlendioxyd. Die von der Esterschicht abgehobene wässrige Lösung enthielt viel Natriumisovalerianat, welches nur aus der regenerierten Säure entstehen konnte. Der Ester wurde dann mit Magnesiumsulfat getrocknet und hierauf seine ganze Menge, 62 gr, fraktioniert. Dabei gingen beim Atmosphärendruck bis 60° ca. 5 gr und von 60°—120° ca. 15 gr über.

Ich fraktionierte den Rest des Aethers im Vacuum bei 10—12 mm Druck und erhielt:

1) von 100°—130° ca. 4 gr.
2) „ 130°—150° „ 26 „
3) „ 150°—190° „ 2 „

Dabei blieb etwas Ester noch im Kolben zurück.

Die leicht beweglichen, beim Atmosphärendruck erhaltenen Destillate schienen dem Geruch nach Akrylsäureester, Kohlenwasserstoffe und Aldehyde zu enthalten.

Zuerst wurden die Aldehyde durch Schütteln mit Bisulfit abgeschieden, mit Soda in Freiheit gesetzt und durch Reduktion von Silberlösung, Harzbildung mit Kalilauge und Riminische Reaktion (violette Färbung) identifiziert. Die von Aldehyden befreiten Fraktionen wurden mit Kalilauge verseift und die Alkohole, sowie das Diisobutyl abdestilliert. Das Destillat roch fuselartig. Im Kolbenrückstand waren isovaleriansaure und akrylsaure Kaliumsalze geblieben. Aus diesen wurden die Säuren frei gemacht und abdestilliert. Eine Trennung derselben war allerdings kaum möglich. Der bereits bekannte Geruch verriet die Anwesenheit der Isovaleriansäure. Aus der Entfärbung von Permanganatlösung und Bromanlagerung, zugleich mit dem Siedepunkt konnte auf die Gegenwart von Akrylsäure geschlossen werden.

Das fuselartig riechende Destillat wurde durch Stehenlassen mit etwas Calciumchlorid von einer kleinen Menge bei der Verseifung entstandenen Aethylalkohols befreit. Der aus Chlorcalcium frei gemachte Alkohol gab eine deutliche Indoform-Reaktion. Die noch vorhandenen höheren Alkohole wie Isobutylcarbinol u. s. w. wurden durch Behandlung mit etwas Natrium in Alkoholate übergeführt und damit vom Diisobutyl, welches abdestilliert wurde, getrennt. Die Menge desselben betrug ca. 7 gr, der Siedepunkt war 106^0—107^0. Auch die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers bewiesen mit Sicherheit dass in der Tat dieser Kohlenwasserstoff vorlag. Die im Destillationsrückstand vorhandenen Alkoholate ergaben nach Zerlegung mit Wasser eine kleine Menge des fuselartig riechenden Gemisches der Alkohole, welche ich nicht weiter untersuchte.

Die erste zwischen 100^0—130^0 bei Vacuumdestillation erhaltene Fraktion, in der Menge von ca. 4 ccm, bestand fast nur aus dem Isobutylester der Isovaleriansäure, was sich schon durch Verseifen leicht feststellen liess. Es trat dabei der unverkennbare, fuselige Geruch des Isobutylalkoholes auf, während die alkalische Lösung nach Eindampfen und Ansäuern mit Schwefelsäure den charakteristischen Geruch der Isovaleriansäure zeigte.

Die Hauptmenge des bei der Elektrolyse entstandenen Esters stellt das zwischen 130°—150° bei 10 mm übergehende Oel dar, von welchem über 26 gr. vorlagen. Beim nochmaligen Fraktionieren gingen 22 gr. zwischen 135°—140° bei 12 mm Druck über. Der Ester zeigte den angenehmen, etwas scharfen Geruch des Bernsteinsäureaethylesters. Da die weitere Fraktionierung, von grossen Substanzverlusten abgesehen, bei so kleiner Menge kaum ein analysenreines Produkt zu ergeben versprach, verseifte ich 15 gr. des Esters mit konz. Kalilauge. Da sich hiebei zwei Schichten (oben alkoholische und unten Kaliumsalz-Lösung) bilden, war die Trennung und Identifizierung des freigewordenen Alkohols als Aethylalkohol leicht. Aus der Salzlösung wurde die Säure durch Ansäuren und Ausäthern gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Wasser und Eisessig gereinigt So erhielt ich ca. 10 gr einer in gut ausgebildeten, nadeligen Prismen krystallisierenden, leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslichen Säure. Ihr Calciumsalz war schwer löslich. Das pulverige Baryumsalz war in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erwärmen der Säure über 110° tritt Bildung eines sublimierbaren Anhydrids ein; die Säure ist auch mit Wasserdampf leicht flüchtig. Alle diese Eigenschaften liessen in der Säure die erwartete Isubutylbernsteinsäure vermuten; ihr F.P. war aber noch unscharf und zu niedrig: 102°—104° statt 107°—108° nach Fittig. Daher wurde die Säure in das Bleisalz übergefürt. Dieses stellt wohl ausgebidete, glänzende, nadelige Prismen dar, welche den Krystallen des brenzweinsauren Bleies ganz ähnlich sind. Das Bleisalz wurde nach gründlichem Auswaschen mit warmem Wasser aus viel kochendem Wasser umkrystallysiert. Die daraus durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Säure war nunmehr ganz rein (ca. 45. gr) und stellte kleine, harte Krystalle von scharfem F.P. 107° [1]) dar. Dann wurde die Titration der Säure ausgeführt Unter der Annahme, dass die Säure die Isobutylbernsteinsäure ist, wurde 0,01 Mol (1,7411 gr)

[1]) A. 304, 270.

in 50%igem Alkolol gelöst, mit dem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt und davon 4 Proben zu je 20 ccm (0,002 Mol.) abpipettiert. Jede Probe sollte 40 ccm $\frac{n}{10}$ Alkalilösung verbrauchen. Der wirkliche Verbrauch war:

1) 40,2 2) 40,25 3) 40,1 4) 40,2 durchschnittlich 40,2 cc.

Die Elementaranalyse der Säure lieferte folgende Zahlen:

0,2773 gr Substanz ergaben 0,5622 gr CO_2 und 0,2053 gr H_2O = 55,29% C und 8,28% H.

0,2159 gr Substanz ergaben 0,4369 gr CO_2 und 0,1605 gr H_2O = 55,19% C und 8,32% H.

Für die Isobutylbernsteinsäure berechnet sich die Zusammensetzung:

C = 55,14% und H = 8,10%.

Also auch bei dieser Elektrolyse ergab das Diestermonokaliumsalz der Aethantricarbonsäure mit guter Ausbeute den erwarteten Isobutylbernsteinsäureester.

In der zwischen 150°—190° bei der Vacuumdestillation erhaltenen Fraktion und in dem noch verbliebenen Destilationrückstand liegen Mischungen von dem oben beschriebenen Ester und dem bei dem vorhergehenden Versuche gewonnenen Ester der Butantetracarbonsäure vor. Dieser wurde aus dem kohligen Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, der Ester mit Salzsäure verseift, und die Säure mit Aether ausgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser war sie noch gelblich, zeigte den F.P. gegen 235° und besass alle Eigenschaften der Butan-$\alpha\beta\gamma\delta$-tetracarbonsäure. Sie wurde in ihr Bleisalz übergeführt und mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Ich bekam ca. 4 gr dieser Säure in harten rosettenförmigen Krystallen vom F.P. 238°—240°. Um ihre Identität mit der Butantetracarbonsäure festzustellen, wurde das unlösliche Kupfersalz hergestellt und analysiert. Dieses Kupfersalz stellt ein dunkelgrünes Pulver dar; bei der Analyse hat sich herausgestellt, dass es wasserhaltig ist. In der Tat verliert das Salz im Thermo-

staten sein Wasser, wonach es hellgrün-missfarbig erscheint. Die Analyse, welche nach Abrauchen des lufttrocknen Salzes mit Salpetersäure auf elektrolytischem Wege ausgeführt wurde, lieferte das folgende Resultat: 0,7167 gr. des Salzes ergaben 0,2308 gr Cu, was dem Gehalt von 32,20% Cu entspricht. Das wasserfreie Kupfersalz enthält 35,61% Cu, der gefundene Kupfergehalt entspricht genau dem Salz

$$\begin{array}{l} CH_2COO \\ | \qquad >Cu \\ CHCOO \\ | \qquad \cdot 2\ H_2O \\ CHCOO \\ | \qquad >Cu \\ CH_2COO \end{array}$$

für welches sich der Prozentgehalt an Kupfer mit 32,35% berechnet Ich habe durch Stehenlassen im Exsiccator und durch Entwässern im Thermostaten bei 105° den Wassergehalt des Salzes bestimmt:
0,4172 gr. des Salzes wogen nach dem Entwässern 0,3785 gr; der Gewichtsverlust betrug 0,0387 gr. Das entspricht einem Wassergehalt von 9,28% gegen 9,16% der Theorie.

Bei der Gasanalyse ergaben sich hohe Zahlen für den Gehalt an „ungesättigten Kohlenwasserstoffen". In diese Rubrik fallen hier allerdings die Dämpfe der Ester, der Alkohole und Aldehyde, welche bei dieser Elektrolyse reichlich auftraten. Der Hauptsache nach war darin das bei der Elektrolyse des Isovalerianats stets entstehende, in den anodischen Gasen von Kolbe gefundene Isobutylen: $(CH_3)_2\ C : CH_2$.

Elektrolyse des aethenyltricarbonsauren Diesterkaliumsalzes für sich.

In den beiden vorhergehenden Elektrolysen entstand in kleineren Mengen als ein Nebenprodukt Butan-αβγδ-tetracarbonsäureaethylester.

Es sollte nun versucht werden, diesen Körper durch Elektrolyse des Esterkaliumsalzes für sich als Haupt-

produkt durch Zusammentritt von zwei Resten der Anionen des Esterkaliumsalzes zu erhalten.

Ich verwendete für diesen Versuch 0,2 Mol des Esterkaliumsalzes (51 gr) in 34 gr Wasser gelöst, was dem Verhältnis 3 : 2 entspricht. Die Lösung wurde in zwei gleiche Teile geteilt und mit 1,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert.

Gleich nach der Stomschliesung war eine rasche Esterbildung bemerkbar. Die zunächst obenschwimmende Esterschicht mischt sich nach einiger Zeit mit dem Elektrolyten und bei fortschreitender Verarmung desselben an Esterkaliumsalz sinkt sie schliesslich auf den Boden des Apparates, was übrigens sehr günstig ist, insoferne der Ester der Berührung mit der Anode entzogen wird. Dadurch wird er durch secundäre Wirkungen nicht weiter verändert. Das zeigt sich auch bei den Gasanalysen-Ergebnissen, welche die verschiedenen Phasen des Prozesses leicht ersehen lassen. Um 10 Uhr fand das Mischen des Ester mit dem Elektrolyten statt, was die Zunahme des Kohlendioxydgehaltes bewirkt, dann fallen diese Zahlen nach dem Sinken des Ester zu Boden rasch ab.

h	CO_2	Schwere-Kohlenwasserstoffe-	O_2	CO
8^{30}	98,3	1,0	0,1	0,2
9^{30}	98,0	1,4	0,2	0,3
10	97,4	1,6	0,5	0,5
11	98,2	1,2	0,2	0,3
12	99,0	0,6	0,2	0,2
1	99,2	0,3	0,2	0,2

(Als Bürette für kleine Gasmengen verwendete ich eine graduierte 1 ccm Pipette.)

Bei dem sehr glatten Gang der Elektrolyse erschöpfte sich die Lösung sehr rasch.

Die Elektrolyse der zweiten Hälfte der Lösung verlief in ganz ähnlicher Weise. Die Esterschicht sank fast nach derselben Zeit zu Boden: die Zusammensetzung der Gase zeigte dieselben Veränderungen. In den Gasen war auch Akrylester vorhanden.

Schon aus der sehr guten Stromausbeute (theoretisch waren zur Esterbildung 10,75 Amp. St. nötig und jede Hälfte der Lösung wurde mit Aufwand von ca. 6 Amp. St. praktisch erschöpft und die Esterbildung vollendet) und der günstigen Zusammensetzung der Gase war der gute Erfolg der Synthese ersichtlich. In der Tat erhielt ich statt der theoretischen Menge von 34,6 gr. des Esters über 29 gr. des getrockneten, nur schwach sauer reagierenden synthetischen Produktes.

Der erschöpfte Elektrolyt, wie bei dem vorigen Versuch behandelt, ergab nur sehr wenig unverbrauchtes Esterkaliumsalz und ein wenig von Aldehyd. Die Ursache der übrigens ganz schwach sauren Reaktion dürfte eine kleine Menge der aus dem Estersalz regenerierten Estersäuren sein.

Beim Fraktionieren des synthetischen Esters ging zwischen 30° und 60° die erste, aldehydhaltige Fraktion (ca. 2 ccm) über; dann noch die ungefähr gleich grosse Menge des gegen 90°—100° siedenden Destillates, welches hauptsächlich aus dem Akrylsäureester bestand. Die Trennungen und Identifizierungen wurden wie in den vorigen Versuchen ausgeführt.

Der von diesen niedrigsiedenden Bestandteilen befreite Ester zeigte gleich einen sehr hohen Siedepunkt: 205° an; bei 12 mm Druck fängt jetzt die Destillation überhaupt erst an. Bis 215° sind ca. 23 gr des Esters übergegangen, d. h. fast seine ganze Menge. Bei so hohen Temparaturen und der kleinen Menge des Esters konnte ich den genauen K. P. nicht bestimmen. Der erhaltene Ester war dickflüssig, geruchlos, von einem intensiv bitteren Geschmack. 15 gr desselben, analog wie früher verseift, und mit Hilfe des Bleisalzes gereinigt, ergaben ca. 9 gr. der ganz reinen

Säure in wohlausgebildeten, rosettenförmigen Krystallen, vom F. P. 239°—241°. Den gleichen Schmelzpunkt besass die bei dem vorigen Versuch erhaltene Butan-αβγδ-tetracarbonsäure. Nach nochmaligem Reinigen der Säure mittels Bleisalze wurde die Elementaranalyse ausgeführt, welche ergab:

0,2019 gr der Substanz ergaben 0,3020 gr CO_2 und 0,0807 gr H_2O = 40,80% C und 4,47% H.

0,2388 „ „ „ ergaben 0,3575 gr CO_2 und 0,0950 gr 40,80% C und 4,47% H.

Nach der Formel berechnen sich 41,01% C und 4,31% H.

Es wird vielleicht nicht ohne Interesse sein, zu bemerken, dass K. Auwers[1]) bei der Analyse dieser Säure auch für Kohlenstoff ziemlich von der Theorie abweichende Werte gefunden hat Die hier erhaltene Säure ist jedenfalls ohne Zweifel die erwartete Butan-αβγδ-tetracarbonsäure und die Elektrolyse des Estersalzes hat sie mit ganz guter Ausbeute von ca. 74% gegen die Theorie geliefert.

Elektrolyse des Aethenyltricarbonsäure-Monoesterdikaliumsalzes mit Kaliumacetat.

Bei der Darstellung des Diestermonokaliumsalzes der Aethenyltricarbonsäure habe ich als Nebenprodukt auch ein Monoesterdikaliumsalz erhalten, dessen Verhalten bei der Elektrolyse von gewissem Interese war.

Bisher wurden nur in einigen Fällen solche Esterkaliumsalze der Elektrolyse unterworfen, z. B. das saure Monestersalz der Tricarballylsäure. Die Resultate dieser Versuche wurden allerdings nicht veröffentlicht und über ihre Erfolge ist mir nichts bekannt. Das elektrolytische Verhalten solcher Estersalze ist daher noch nicht aufgeklärt.

Es war nun allerdings meine Absicht nicht, die hier vorliegenden, jedenfalls sehr komplizierten Verhältnisse

[1]) B. 26. 364 (73).

eingehend zu erforschen, weil das den Rahmen dieser Arbeit weit überschreiten würde und die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz zu gering war. Ich wollte vielmehr einen allgemeinen Ueberblick über die hier stattfindenden Vorgänge gelegentlich erhalten.

Zunächst konnte man annehmen, dass der Versuch in ähnlicher Weise verlaufen wird, wie die vorigen, nur unter Teilnahme der beiden durch die Abspaltung von 2 CO_2 frei werdenden Valenzen. Wenn man aber bedenkt, dass die Anionenreste bald untereinander, bald mit Aethylgruppen des Acetats, bald mit Wasseranionen reagieren können, so erscheint das Reaktionsbild schon sehr kompliziert. Nun können die beiden Valenzen desselben Anionrestes sich gegenseitig sättigen, was die Entstehung der ungesättigten Verbindungen zur Folge haben wird. Auch besteht die Möglichkeit der Esterbildung durch Vereinigung eines Anions mit dem Anionrest, nach Schema: $CH_3\ COO^- + CH_3^- = CH_3\ COOCH_3$. Auf diese Weise können schon die primär gebildeten Produkte sehr manigfaltig sein, auch wenn wir die Oxydationsprozesse ausser Acht lassen.

Aus den oben erwähnten Gründen habe ich mich auf die Untersuchung der einfachsten Vorgänge beschränkt und zwar in erster Linie nach den Produkten gesucht, welche durch Anlagerung der Methylgruppen an beide Valenzen des Anionrestes entstehen können, hier Isovaleriansäureester. Es hat sich nun herausgestellt, daß in der Tat diese Reaktion, wenn auch nur in geringem Maße, stattfindet. Die Hauptreaktionen verlaufen dagegen viel komplizierter, und die entsprechenden Produkte sind schwer festzustellen.

Ich stellte hier die konzentriertere Lösung vom Verhältnis Salze: Wasser wie 2:1 her. Angewendet wurde 0,1 Mol des Esterdikaliumsalzes (26,5 gr) und 0,4 Mol des Acetats; alles in ca. 20 ccm Wasser gelöst. Die Stromstärke wurde auf 2 Amp. eingestellt.

Bei Voraussetzung des glatten Ganges der Elektrolyse würde die Umwandlung der ganzen Menge des Estersalzes

in Isovaleriansäureester theoretisch 21.2 Amp.-Stunden erfordern und die Zersetzung der ganzen Salzmenge ca 32 Amp.-Stunden. Wenn aber der Ausgleich der Valenzen durch die innere Umlagerung erfolgt, und wenn Akrylsäureester entstehen würde, wird zur Esterbildung nur die Hälfte der Strommenge genügen. In derTat gingen die beiden Reaktionen nebeneinander. Die Esterbildung begann erst nach ca. zwei Stunden nach der Stromschließung, was auf die successive Teilnahme der beiden mit Kalium gebundenen Karboxyle zu deuten schien.

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CHCOOK \\ | \\ COOK + KOOC.CH_3 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH.COOK + 2\,CO_2 + 2\,K \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Diese erste Phase erzielt ein lösliches Esterkaliumsalz, welches dann wieder mit Acetat reagiert:

$$\begin{array}{l} CH_2\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH\,(CH_3)\,COOK + KOOC{\cdot}CH_3 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CH\,(CH_3)_2 + 2\,CO_2 + 2\,K{\cdot} \end{array}$$

Innerhalb der folgenden vier Stunden war schon die Esterbildung praktisch vollendet. Diese Tatsachen deuten wohl auch darauf, daß die Hauptmenge des synthetischen Produktes weniger durch die oben geschilderte Anlagerung von Methylgruppen, als durch Zusammenklappen der beiden Valenzen entstand. Obwohl nach sieben Stunden der Versuchsdauer (14 Amp.-Stunden) keineswegs die ganze Menge des Estersalzes zersetzt war, erfolgte doch keine Esterbildung mehr: wahrscheinlich traten dann bei der Abnahme der Konzentration des Elektrolyten die Wasserionen in Reaktion und die Oxydationserscheinungen in den Vordergrund. Der Elektrolyt zeigt dann saure Reaktion, und die Intensität der Zersetzungsvorgänge tritt gegen Ende des Versuches in den Gasanalysenresultaten deutlich hervor. Die Gase besaßen einen sehr intensiven und unangenehmen Geruch des Akrylsäureesters.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	C_2H_6
9	84,8	2,0	0,2	0,6	12,4
10	83,4	2,8	0,2	0,6	13,0
12	81,0	3,2	0,2	0,8	14,8
2	77,8	3,4	0,4	1,4	16,8
4	72,2	6,8	0,4	3,6	17,0

Aus dem stark sauren erschöpften Elektrolyten vermochte ich Acetaldehyd, welcher reichlich vorhanden war, aber keine neuen Körper zu isolieren. Beim Verseifen der eingeengten Lösung traten starke Zersetzungen ein: vermutlich waren Oxy- und ungesättigte Verbindungen in großen Mengen entstanden.

Der in einer Menge von ca. 10 gr erhaltene synthetische Ester zeigte die Eigenschaften der Ester von ungesättigten Säuren, entfärbte Permanganatlösung und lagerte Brom an. Durch mehrmaliges vorsichtiges Fraktionieren erhielt ich ca. 6 gr einer zwischen 94^0—98^0 siedenden Fraktion, welche hauptsächlich aus dem Akrylsäureester bestand. Diese Säure wurde nach den früher angegebenen Methoden untersucht. Sie wurde auch durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt und somit hinreichend identifiziert.

Der höher siedende (zwischen 120^0—130^0) Rest des Esters besaß den Geruch des Isovaleriansäureaethylesters, den ich auch später bei der Elektrolyse des oxalsauren Estersalzes mit Isovalerianat beobachtet habe. Auch diese Fraktion wurde verseift, Aethylalkohol und Isovaleriansäure wurden identifiziert.

Die Resultate des Versuches haben also die Annahme bestätigt, daß bei der Elektrolyse eines Dikaliumestersalzes neben den Anlagerungsvorgängen gleichzeitig in größerem Maße die Umlagerungsvorgänge stattfinden können. Außerdem entstanden hier sicher mehrere ungesättigte und Oxykörper.

Dieser Versuch hat auch die Konstitution des vorliegenden Materials als hauptsächlich $CH_2COO_2H_5$ | $CH(COOK)_2$ festgestellt. Aus dem Estersalze von der Konstitution CH_2COOK | $CHCOOC_2H_5$ | $COOK$ würde der Ester der Äthylmethylessigsäure entstehen; er konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Mit diesem Versuch waren die Untersuchungen über das Verhalten der Äthenyltricarbonsäure bei der Elektrolyse abgeschlossen. Diese Säure, resp. ihre Esterkaliumsalze haben sich in Hinsicht der Entstehung der synthetischen Produkte als sehr reaktionsfähig erwiesen.

Darstellung des Propan-αββγ-tetracarbonsauren Esterkaliumsalzes.

Bei dem Fraktionieren des rohen Äthantricarbonsäure-Esters erhielt ich größere Mengen von Nachläufen. In den Vorläufen dieser Destillation erhielt ich früher ca. 13% der Gesamtmenge des für die Synthese angewandten Malonsäureesters unverändert zurück. Daneben ist etwas Bernsteinsäureäthylester enstanden. Es ist also ziemlich viel des Malonsäureesters nicht in Reaktion getreten; dagegen hat die ganze Menge des Chloressigsäureesters an der Synthese teilgenommen. Diese Tatsachen ließen in den Nachläufen ein Produkt vermuten, bei dessen Bildung Chloressigsäureäthylester eine Hauptrolle spielt. In der Tat erhielt ich aus Nachläufen neben etwas Äthantetracarbonsäure äthylester eine bedeutende Menge des Propan-αββγ-tetracarbonsäureesters, welcher wahrscheinlich nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$CH_2COO(C_2H_5)_2 + 2NaOC_2H_5 = CNa_2(COOC_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH,$$

$$CNa_2(COOC_2H_5)_2 + 2CH_2ClCOOC_2H_5 = 2NaCl + \begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

Die Nachläufe bilden zunächst eine zwischen 180—190° (11 mm Druck) siedende Fraktion. Durch weiteres Fraktionieren lassen sich die Siedegrenzen allmählich auf das Intervall 186—189° bei demselben Druck einengen. Aus den drei Portionen der rohen Äthantricarbonsäure ergaben sich über 150 gr dieser Produkte.

Der genaue Siedepunkt des Esters ist nicht gut festzustellen, da überhaupt bei der Vacuumdestillation derartig hochsiedender Körper Temperaturkonstanz nur schwer zu erreichen ist. Nach den Literaturangaben siedet der Propan-αββγ-tetracarbonsäureester bei 200 mm Druck bei 295° und bei solchem von 25 mm bei 199—201°. Ich benützte diese Angaben, um meinen Ester zu identifizieren, stellte das Vacuum auf diese Drucke annähernd ein, und erhielt dabei als Siedepunkte 290—297° bei 200 mm und 190—198° bei 20—25 mm. Die Übereinstimmung ist genügend gut, um die Identität meiner Substanz mit Propan-αββγ-tetracarbonsäure zu beweisen. Zum Überfluß stellte ich noch die freie Säure her, um sie der Analyse zu unterwerfen. Ich verseifte 10 gr des Esters mit der 1½fachen Menge conz. Kalilauge, wobei ich dieselbe Erscheinung des Erstarrens und nachfolgenden Aufsiedens, wie bei Äthantricarbonsäureester konstatieren konnte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols vom Verseifungsgemisch wurde dieses mit Schwefelsäure angesäuert. Eine geringe Kohlendioxydentwicklung zeigte Abspaltung der Karboxyle an. Die ausgeätherte Säure hatte keinen scharfen F.P.; offenbar lag ein Gemisch der Säuren vor. Ich stellte mittels Kreide Calciumsalze der Säuren dar, wobei teils wasserlösliche, teils unlösliche Salze entstanden.

Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausäthern er-

hielt ich aus den wasserlöslichen Calciumsalzen eine in geringerer Menge entstandene, sehr wasserlösliche Säure; aus Eisessig umkrystallisiert schmolz sie bei 95—97°, zeigte die Bildung eines flüchtigen Anhydrids, wodurch sie als normale Brenzweinsäure (Glutarsäure) erkannt wurde.

Das schwerlösliche Calciumsalz ergab eine bei 160° bis 163° schmelzende Säure, welche nur schwer in Äther löslich war. Das war die Tricarballylsäure.

Bei der energischen Einwirkung der conz. Kalilauge ist nur eine kleine Menge der frei gemachten Propantetracarbonsäure unzersetzt geblieben; sie ging bei der Reinigung verloren. Der Propantetracarbonsäureester gibt in der Tat beim Verseifen in der Hitze durch Abspaltung einer Carboxylgruppe Tricarballylsäure und es kann durch Abspaltung von 2 Carboxylen wohl Glutarsäure entstehen.[1]) Eine zweite Probe des Esters (6,5 gr) verseifte ich mit 10% Natronlauge auf dem Wasserbade; dabei erhielt ich neben kleinen Mengen der Tricarballylsäure ca. 3,5 gr reiner Propan-αββγ-tetracarbonsäure. Sie ist noch schwerer in warmem Äther löslich als Tricarballylsäure und weist den F. P. 149—150° unter Zersetzung auf.

Um den Ester auf seine Reinheit zu prüfen, wurde die Elementaranalyse mit folgenden Ergebnissen ausgeführt:
0,2122 gr des Esters ergaben 0,4231 gr CO_2 und 0,1394 gr H_2O =
54,15% C und 7,35% H.
0,2817 gr des Esters ergaben 0,5581 gr CO_2 und 0,1867 gr H_2O =
54,03% C und 7,41% H.
Theoretisch verlangt der Ester: 54,19% C und 7,28% H.

Der als Nebenprodukt erhaltene Propan-αββγ-tetracarbonsäureester ergab bei dem Versuch der Verseifung sehr schlechte Ausbeute an Monokaliumestersalz. Daher wollte ich eine größere Menge des Materials haben und stellte mir eine neue Portion desselben nach C. Bischoff und Fall[2]) dar. Zu diesem Zwecke wurden 0,5 Mol. des Äthantricarbonsäureesters (123 gr) zu der frisch bereiteten Lösung

[1]) B. 24. 307, 2889, 29. 1281.
[2]) B. 12. 752.

von 0,5 G. At. Natrium in 250 ccm zugesetzt, das breiige Reaktionsprodukt durch Alkoholzusatz und Schütteln in Lösung gebracht und mit 0,5 Mol (61,25 gr) chloressigsauren Äthyls umgesetzt. Dann wurde die anfangs stürmische Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt, der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert und durch vorsichtige Wasserzugabe Kochsalz in Lösung gebracht. Der abgetrennte Ester wurde durch Erwärmen auf 100° im Vacuum getrocknet und hierauf im Vacuum fraktioniert. Ich erhielt neben ca. 5 gr unverändertem Monochloressigsäureester und ca. 6 gr des Äthantetracarbonsäureesters über 145 gr des Propantetracarbonsäureesters.

Die auf verschiedene Weise erhaltenen Esterportionen sind identisch, sieden bei 200 mm bei 286—290° unter deutlicher Zersetzung. Eine Probe der zweiten Portion ergab beim vorsichtigen Verseifen auch etwas Tricarballylsäure; hauptsächlich aber Propantetracarbonsäure von richtigem F.P. Auch durch Abdampfen des Esters mit Salzsäure entsteht zuerst ein Gemisch der Estersäuren, schließlich reine Tetrasäure. Eine Probe derselben wurde mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge verdünnter alkoholischer Lösung titriert. 0,005 Mol (1,1003 gr) der Säure wurde in 100 ccm gelöst, 4 Proben zu 20 ccm verbrauchten statt 40 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge:

1.	39,6	
2.	39,5	
3.	39,45	Mittelwert: 39,54 ccm.
4.	39,6	

Ein um 0,46 ccm zu geringer Verbrauch der Lauge kann von der Beimengung der Estersäure herrühren.

Die Schwierigkeit, eine meist zersetzliche Polycarbonsäure durch Verseifung einer kleinen Menge ihres Esters analysenrein zu erhalten, wird noch vergrößert durch die Löslichkeit der als Zwischenprodukte auftretenden wasserlöslichen Estersäuren. Wenn man die Lauge zu lange einwirken läßt, bis der ganze Alkohol abdestilliert, tritt Zer-

setzung der Säure ein, in anderem Falle erhält man ein Gemisch von Estersäuren mit der Säure.

Um das für die Elektrolyse nötige Triestermonokaliumsalz mit möglichst guter Ausbeute zu erhalten, versuchte ich die Verseifung mittels Pottasche, Kaliumacetat (nach Claisen) und auch durch Kochen mit Wasser zu bewerkstelligen; diese Versuche, ebenso wie die Herstellung der Estersäuren durch Kochen des Esters mit Eisessig, haben aber keine günstigen Resultate ergeben. Daher mußte ich zu der gewöhnlichen Verseifung mit alkoholischer Kalilauge greifen und mich mit der Entstehung großer Mengen der Polykaliumsalze, welche bei dieser Methode nicht vermieden werden können, abfinden.

Zu der ersten Portion (0,4 Mol) des Esters, welche in 300 ccm abs. Alkohol gelöst war, wurde innerhalb einer Stunde die entsprechende Menge Kalilauge, als 273 ccm der 1,464 normalen alkoholischen Lösung unter Turbinieren bei Zimmertemparatur zugetropft. Das gelbgewordene Gemisch reagierte nach 2 Stunden deutlich alkalisch; um den noch vorhandenen Ester zu verseifen, wurde es auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, bis die neutrale Reaktion eingetreten ist. Trotzdem ist noch ein Teil des Esters unverseift geblieben. Nach dem Entfernen des Alkohols im Vacuum habe ich zuletzt das Gemisch mehrmals mit Äther ausgezogen und erhielt ca. 30 gr des Esters zurück. Dann wurde die Mischung des Esterkaliumsalzes, welche eine salbige Masse darstellte, öfters mit heißem, abs. Alkohol behandelt, wobei der im Alkohol unlösliche Rückstand 23 gr betrug. Die klare, alkoholische Lösung mußte wiederholt abgenutscht werden, da sich beim Stehen im Vacuum immer etwas Alkoholunlösliches ausschied. Nach längerem Stehen erhielt ich 78 gr einer gelblichen honigartigen, trüben Masse, welche bei der Bestimmung des Kalium-Gehalts folgende Zahlen lieferte:

0,2696 gr ergaben 0,0791 gr K_2SO_4 = 13,17% K

0,3124 » » 0,0928 » » = 13,34 K statt 11,44 nach der Theorie.

Die trübe Masse wurde nochmals mit abs. Alkohol angerührt, das Unlösliche abgesaugt und der Alkohol verdunstet. Jetzt war der Gehalt folgender:
0,3285 gr — 0,0935 gr K_2SO_4 — 12,78 % K
0,3094 gr — 0,0864 » » — 12,54 % K d. h. der Gehalt an Kalium war noch zu hoch. Diese Differenz dürfte wohl auf vielleicht nicht ganz alkoholunlösliche Diesterdikaliumsalze zurückzuführen sein. Eine weitere Reinigung war weder ausführbar noch zweckmäßig; ich betrachtete die Substanz als genügend rein für meine Zwecke. Durch Ansäuern einer kleinen Menge des Estersalzes und Ausäthern erhielt ich die freie Triäthylestermonosäure als nicht krystallisierende, dicke schwachsaure Flüssigkeit.

Eine andere Portion des Esters (0,5 Mol — 166 gr) wurde zum Zweck der Verseifung direkt mit entsprechender Menge der alkoholischen Kalilauge[1]) versetzt und stehen gelassen.

Nach einer Stunde hat sich die Flüssigkeit getrübt und erwärmt Am nächsten Tag bestand der Kolbeninhalt zu gleichen Teilen aus einer salbigen Masse und einer oben stehenden klaren Lösung. Diese wurde abgehebert, der Niederschlag abgenutscht und mehrmals mit kochendem Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Auszüge wurden durch Abdestillieren vom Alkohol befreit und die alkoholfreie Masse mit wenig Wasser versetzt, weil das Ausziehen mit Äther nur sehr unvollkommen ausführbar war.

Die oberste Esterschicht ergab 48 gr des unverseiften Esters zurück, die wäßrige Esterkalium-Salzlösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure entwässert. Ich erhielt ca. 70 gr des Esterkalium-Salzes. Die Bestimmung des Kalium-Gehaltes ergab folgende Zahlen:
0,5381 gr Substanz — 0,1550 gr K_2SO_4 — 12,94 % K
0,6924 » » — 0,2022 » » — 13,11 % K d.h. 1,58 % mehr als die Theorie verlangt (11,44 %). Im Esterkalium-Salz waren vermutlich kleine Beimengungen von Dikaliumestersalzen vorhanden.

[1]) (300 ccm 1,6715 n Lauge = 0,5 Mol KOH).

Der alkoholunlösliche Teil, ein anfangs gelblicher, schmalzartiger, schwer abnutschbarer Niederschlag ist nach nochmaligem Auskochen mit Alkohol weiß und körnig geworden, wurde aber so zerfließlich, daß das Abnutschen dadurch sehr erschwert war. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure war seine Menge über 40 gr.

Dieses Salz war so hygroskopisch, daß ich auf Abpressen und Pulverisieren verzichten mußte; die für die Analyse pulverisierte Menge desselben mußte im Exsiccator wieder getrocknet werden und das Abwägen aus dem Wägegläschen geschehen. Theoretisch soll Dikalium-Estersalz 22.23 % K aufweisen; bei der Analyse erhielt ich nun 0,18 % zu wenig Kalium:

0,6174 gr Substanz — 0,3035 gr K_2SO_4 — 22,08 % K.
0,7028 » » — 0,3438 » » — 21,97 % K.

Elektrolyse des Propan-αββγ-tetracarbonsauren Triäthylesterkaliumsalzes mit Kaliumacetat.

Für diesen Versuch verwendete ich 0,1 Mol (34,2 gr) des Esterkalium-Salzes, 0,3 Mol (29,45) des Acetats. Verhältnis der Salze: Wasser = 1,5 : 1.

Der Esterbildungsvorgang verlangt theoretisch 10,6 Amp. St., wobei 0,1 Mol. des β-Methyltricarballylsäureesters d. h. 27,4 gr entstehen kann. Die Reaktion kann aber auch so verlaufen, daß zwei elektrolytische Reste des Esters zusammentreffen. Dann entsteht mit viel kleinerem Stromaufwande Diisopropylhexacarbonsäureester.

In beiden Fällen aber waren für die Zersetzung der ganzen Menge der gelösten Salze 21,44 Amp. St. nötig. Die Stromstärke wurde auf 2 Amp. eingestellt.

Fast gleich nach der Stromschließung wurde eine rasche Esterbildung bemerkbar. Die abziehenden Gase besaßen den betäubenden Geruch der Ester, der ungesättigten Säuren und waren mit Esterdämpfen so beladen, daß dieselben trotz der Kühlung auch bei verminderter Stromstärke aus dem Gasschlauch als sichtbarer Dampfstrahl

entwichen. Um diese mitgerissenen Dämpfe zu kondensieren, ließ ich die Gase ein mit Kältemischung gekühltes U-Rohr passieren. Alle zwei Stunden wurde der entstehende Ester aus dem Apparate entfernt und der Elektrolyt auf seine Reaktion geprüft, die erst am Ende des Versuches sauer wurde; die Neutralisation hatte dann keinen Zweck mehr.

Die Gase zeigten folgende Zusammensetzung:

h	CO_2	schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	C_2H_6
9	78,6	0,6	1,2	1,0	18,6
10	78,0	0,8	1,0	1,2	19,0
11	78,2	1,4	0,6	0,8	19,0
1	78,6	1,0	0,4	0,6	19,4
2	78,2	1,2	0,4	0,8	19,4
3	75,8	1,6	0,4	0,8	21,4
4	75,0	1,8	0,6	0,6	22,0

Aus den Gasanalysen ersieht man ein stetiges Steigen des Äthangehaltes; deshalb werden immer weniger Methylgruppen in der Synthese des Esters teilnehmen. Die Hauptmenge desselben 25 gr (roh und feucht) ist am ersten Tag in acht Stunden mit Stromaufwand von 16 Amp. St. entstanden. Am zweiten Tag in 4 Stunden mit 8 Amp. hatten sich bloß ca. 6 gr eines viel dunkleren Esters, gebildet. Sowohl Elektrolyt, wie Ester waren sehr dickflüssig, was sehr unangenehme Schaumbildung zur Folge hatte. Beim Rühren der Lösung mit dem Glasstab im Becherglas, oder beim Einwerfen eines Körnchens Pottasche, erfolgte immer ein plötzliches, heftiges Aufschäumen, was ich als Folge der Übersättigung mit Kohlendioxyd auffaßte. Diese Erscheinungen traten bei den früheren Versuchen n i c h t auf.

Ich untersuchte zuerst den erschöpften Elektrolyten, dann die aus den Gasen kondensierte Flüssigkeit, endlich den entstandenen Ester.

Den sauren Elektrolyten zog ich mit Äther aus, schüttelte den Auszug mit Bicarbonatlösung und destillierte den Äther ab. In den ersten Portionen des Destillates waren Aldehyde vorhanden, in den höher siedenden Fraktionen der immer vorkommende Akrylsäureester. Ich identifizierte diese Körper wie früher. Als Destillationsrückstand ist etwas Ester geblieben, welcher im Elektrolyten suspendiert war und mit Äther ausgezogen wurde. In die Bikarbonat-Lösung sind die Säuren übergegangen — es waren darin das Natriumestersalz der Propantetracarbonsäure und hauptsächlich Natriumacetat vorhanden —. Beide Säuren entstanden durch Säureregeneration im verarmten Elektrolyten. Der abdestillierte und abgedampfte Elektrolyt ergab nur einige Gramm des Kaliumacetats. Im Destillat konnte ich die Jodoform-Reaktion ausführen.

In der Waschflasche, durch welche die Gase entwichen, hatten sich ca. 2 ccm des Esters und etwa 7 ccm einer wäßrigen trüben Flüssigkeit kondensiert. Der Ester wurde mit der Hauptmenge vereinigt; aus dem wäßrigen Teil konnte ich durch Bisulfit etwas Aldehydverbindungen abscheiden und nach Zersetzung derselben mit Soda den stechenden Geruch und die Reaktionen der Aldehyde konstatieren. Die Jodoform-Reaktion, welche die Flüssigkeit zeigte, konnte ebensowohl vom Äthylalkohol, als auch vom Akrylsäureester herrühren; der letzte Körper war in ziemlicher Menge im Destillat vorhanden.

Der synthetische Ester wurde auch mit Bikarbonat-Lösung geschüttelt, wonach in dieser etwas Natriumestersalz der Propantetracarbonsäure, wahrscheinlich aus der regenerierten Estersäure nachgewiesen wurde. Auch etwas Esterkalium-Salz dieser Säure fand sich im Ester eingeschlossen vor und konnte aus der abgedampften Lösung mit abs. Alkohol ausgezogen werden. Nach dem Trocknen des Esters mit Magnesiumsulfat ergaben sich 22 gr von demselben. Beim Fraktionieren erhielt ich ca. 3 ccm einer zwischen 50—70° destillierenden Fraktion, welche hauptsächlich aus Methylacetat bestand. Die Fraktion von 70

bis 90° bei gew. Temperatur und die bis 75° bei 18 mm Druck übergehende, ergab hauptsächlich akrylsaures Äthyl. Diese Körper wurden wie bei den früheren Versuchen identifiziert.

Da bei der weiteren Fraktionierung bei 18 mm der Ester erst bei 165° und zwar mit bedeutender Zersetzung überzugehen anfängt, habe ich auf die Trennung der Ester durch Destillation verzichtet und verseifte den ganzen Kölbcheninhalt mit wäßriger Kalilauge 1 : 5, was ohne sichtbare Zersetzung sehr schnell geschah. Eine kleine Menge der ungesättigten Verbindungen, deren Anwesenheit im Ester ich mittels Kaliumpermanganat und Brom konstatierte, fiel allerdings der Zersetzung durch Kalilauge anheim. Die Reinigung der Säure von den flüssigen, nach Fettsäuren riechenden Beimengungen, war ziemlich schwierig. Die Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln führte hier nicht zum Ziele, ebensowenig konnte ich mittels Bleisalzen eine Trennung der Säuren erzielen; durch Zersetzung des unlöslichen Kupfersalzes erhielt ich erst eine ziemlich farblose Säure, welche in kaltem, wasserfreien Äther schwer löslich war und sich durch Auswaschen mit diesem gut reinigen ließ. Sie stellte ein farbloses Pulver dar, war ganz von den übelriechenden Verunreinigungen frei und zeigte unter Zersetzung und Kohlensäure-Abspaltung den F.P. 162—164°. Der F.P. der erwarteten β-Methyltricarballylsäure ist 164°; diese Säure zeichnet sich auch, wie alle Tricarballylsäuren, durch Schwerlöslichkeit in Äther aus.

Zum Zweck der Identifizierung wurde die Titration und zwar folgendermaßen ausgeführt:

Die Säure betrachtete ich als eine Methyltricarballylsäure, mit dem Mol. Gew. 190,08. 0,0025 Mol (0,4752 gr) der Substanz wurden in Wasser gelöst und mit 40%igem Alkohol zu 100 ccm aufgefüllt. 4 Proben davon je zu 20 ccm (0,0005 Mol) wurden titriert; sie verbrauchten:

1. 14,5 ccm. 2. 14,6 ccm. 3. 14,6 ccm. 4. 14,5 ccm der Lauge mit dem Index = 1,015; umgerechnet auf $\frac{n}{10}$

Lauge 14,77 ccm gegen die Theorie um 0,23 ccm zu wenig. Die Ergebnisse der Titration im Zusammenhange mit dem F. P. und Löslichkeitsverhältnissen lassen die Säure sicher als β-Methyltricarballylsäure erscheinen.

Gleichzeitig ist auch die Konstitution des Estermonokaliumsalzes als $CH_2COOC_2H_5$

$$\begin{array}{l} | \\ C < \begin{array}{l} OOC_2H_5 \\ COOK \end{array} \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

festgestellt. Die Säuren, welche als Beimengungen die Reinigung der β-Methyltricarballylsäure sehr erschwert haben, waren gegen die Einwirkung des Permanganats in alkalischer Lösung nicht ganz widerstandsfähig. Die Eigenschaft, Permanganat zu entfärben, verloren sie auch nach der Behandlung in der Wärme mit Aluminium-Amalgam nicht Natriumamalgam scheint diese Körper zu zersetzen, ohne sie vorher zu reduzieren.

Neben der Hauptreaktion: Anlagerung der Methylgruppe und ausgiebiger Regeneration der Propantetracarbonsäure, müßte im Elektrolyten die Anlagerung des Hydroxyls, besonders gegen das Ende des Versuches vor sich gehen Dabei sollten die Ester der Oxysäuren (z. B. der β Oxytricarballylsäure) entstehen. Diese unbeständigen Körper, resp. deren Oxydationsprodukte vermutete ich in den Permanganat entfärbenden Beimengungen des Hauptproduktes. Auch die Zusammenlagerung der zwei $CH_2COOC_2H_5$

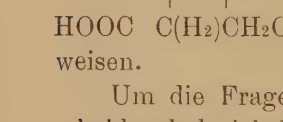
$$\begin{array}{l} | \\ -C\,COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

Reste zu einem Molekül konnte man hier erwarten.

Ich versuchte diese Körper nachzuweisen.

Aus den Filtraten der Blei- und Kupfersalze der Methyltricarballylsäure konnte ich mittels Schwefelwasserstoff eine kleine Menge einer in Äther schwerlöslichen, gegen Permanganat nicht ganz beständigen Säure isolieren. Sie zeigte den F. P. gegen 150° und krystallisierte aus verdünnten

Wasserlösungen in strahligen, sehr an die »Eisblumen« erinnernden Krystallen. Die Calciumsalze dieser Säure fallen beim Kochen aus, analog den Salzen der Zitronensäure. Zum Vergleich ließ ich eine verdünnte Lösung der Zitronensäure verdunsten, wobei ich dieselbe charakteristische Krystallisationsweise konstatierte. Die geringe Menge der Säure gestattete keine weitere Reinigung und Identifizierung; jedoch der, sehr nahe an F.P. der Zitronensäure (153°) liegende Schmelzpunkt der Säure (150°), dieselben Krystallisationsverhältnisse und Ausfallen der Calcium-Salze erst beim Kochen, neben anderen Merkmalen, machen die Annahme höchst wahrscheinlich, daß die vorliegende Säure die β-Oxytricarballylsäure ist. Dann war aber ihre Entstehung in größerer Menge bei der Elektrolyse des propantetracarbonsauren Esterkalium-Salzes für sich zu erwarten. Die Entstehung der Diisopropylhexacarbonsäure



HOOC C(H₂)CH₂COOH konnte ich hier nicht sicher nachweisen.

Um die Frage nach der Bildung dieser Säuren zu entscheiden, habe ich den nächstfolgenden Versuch vorgenommen.

Elektrolyse des Propan-αββγ-tetracarbonsauren Triäthylesterkaliumsalzes für sich.

Diese Versuche haben keineswegs einen so günstigen Verlauf genommen, wie die vorigen. Ein Vorversuch im Kleinen hat auf starke Säureregeneration und abnorme Zusammensetzung der Gase neben bedeutenden Oxydationsvorgängen hingewiesen. Bei der Elektrolyse einer Lösung von der Konzentration: Esterkalium-Salz : Wasser = 1,5 : 1 verlief der Prozeß mit ganz unbefriedigender Esterausbeute, nur die Säureregeneration und Oxydationen gingen vor sich, wie aus den Gasanalysenresultaten ersichtlich ist.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Rest
2	90,0	0,8	4,4	4,2	0,6
$2\frac{45}{}$	89,4	0,6	5,8	3,8	0,4
$3\frac{45}{}$	80,6	0,4	14,0	4,8	0,2
$4\frac{30}{}$	82,6	0,2	12,6	4,4	0,8

Dann wurde ein zweiter Versuch mit der konzentrierteren (2 : 1) Lösung ausgeführt: 0,1 Mol des Estersalzes (34,5 gr) wurde in 17 ccm Wasser gelöst und mit 1,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert. Nach 1 Stunde erschien eine deutliche Esterschicht, aber schon nach 2 Stunden reagierte der Elektrolyt sauer. Die neutralisierte Lösung wird nach ca. 1 Stunde Elektrolysendauer wieder sauer. Die bei der neutralen Reaktion ziemlich rasche Esterbildung nimmt mit dem Sauerwerden des Elektrolyten rasch ab, hört schließlich ganz auf, um nach dem Zusatz von Pottasche wieder zu beginnen. Als Folge der Übersättigung des dickflüssigen Elektrolyten mit Kohlensäure tritt beim Zusatz der Pottasche heftiges Aufschäumen auf. Nach drei Stunden der Elektrolyse mischt sich der Ester mit der Estersalzlösung und sinkt zu Boden. Der Ester wurde hierauf abgetrennt und der Versuch mit 1,5 Amp. weiter geführt, wobei sich schließlich am Boden eine Schichte der Estersäure bildete. Die oben stehende Lösung leitet den Strom sehr schlecht und reagiert stark sauer. Die am Anfang des Versuches nicht ganz günstige Zusammensetzung der Gase (viel Sauerstoff und Kohlenoxyd!) wird gegen Ende ganz abnorm. Der Einfluß des Neutralisierens und die nacheinanderfolgenden Phasen der Esterbildung und Säureregeneration sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Rest
9	95,4	1,2	0,4	0,8	2,2
10	92,8	0,8	0,8	4,2	1,4
11	96,6	1,0	0,6	0,8	1,0
12	82,4	0,4	6,8	9,6	0,8
2	93,4	1,0	0,8	3,0	1,8
4	89,4	0,6	3,2	5,6	1,2

Um 11^h und 2^h wurde der Elektrolyt neutralisiert. Die Esterbildung fällt zeitlich mit dem gesteigerten Gehalt der Gase an Kohlendioxyd zusammen. Der große Gasrest besteht hauptsächlich aus Stickstoff der Luft, welcher beim öfteren Neutralisieren schwer auszuschließen war.

Nach Beendigung des Versuches wurde der Elektrolyt ausgeäthert; dabei ist der sich entmischende Körper in die ätherische Lösung übergegangen. Es war hauptsächlich die regenerierte Estersäure in der Menge von ca. 6 gr. Daneben waren auch Acetaldehyd- und Akrylsäureester reichlich vorhanden. An rohem Ester erhielt ich ca. 20 gr gegenüber der theoretischen Menge von 26 gr. Der Ester zersetzte stark Bikarbonatlösung, entsprechend seinem hohen Gehalt an freier Estersäure. Das Salz wurde zerlegt und die Estersäure als Propantetracarbonsäure durch F. P. identifiziert. Die erhaltene Estermenge betrug nach dem Trocknen ca. 12 gr. Das Öl entfärbte Permanganatlösung und schien aus einem Gemenge mehrerer Ester zu bestehen.

Um eine größere Menge davon zu erhalten, wurde die Elektrolyse nochmals mit derselben Menge des Estersalzes und derselben Konzentration ausgeführt. Die Esterbildung begann ganz regelmäßig, aber nach einiger Zeit ist durch Eindringen des Wassers, durch eine Undichtigkeit im Apparat die Konzentration der Lösung auf das Verhältnis 1:1 gesunken Ich erfuhr es aus der Veränderung in der Zu-

sammensetzung der Gase; allmählich hat auch die Esterbildung ganz aufgehört, nur die Zersetzungen gingen jetzt vor sich. Die Idensität der Gasentwicklung hat sehr abgenommen, weil eben bei der Regeneration der Säure nur halb so viel der Gase, als bei der Kohlendioxydabspaltung entwickelt wird. Auch der betäubende Geruch der Gase ist verschwunden. Es erfolgte bald eine Schichtbildung; die untere Schicht war die freie Estersäure, die obere fast Kaliumionenfreies Wasser. Ich erhielt doch von diesem Versuch ca. 8 gr des Esters, welchen ich getrennt untersuchte.

Der folgende Versuch wurde mit einer noch konzentrierteren Lösung ausgeführt: 34,5 gr des Salzes löste ich jetzt in 11 ccm Wasser auf. Ich erhielt dabei bei Anwendung von 20 V. Spannung nur 1,0 bis 1,4 Amp. Stromstärke; die Esterbildung ging aber rasch und gleichmäßig vor sich. Die Reaktion der Lösung blieb längere Zeit neutral erhalten. Nach 6 Stunden, wenn die Hauptmenge des Esters schon gebildet war, sprang plötzlich der Apparat (vermutlich durch die ungleichmäßige Erwärmung des Glases durch die das Glas berührende Anode), sodaß die ganze Estermenge mit dem Elektrolyten verloren ging. Ich konnte ca. 10 gr des Esters noch retten, die Hauptmenge desselben war mit dem Kühlwasser weggelaufen.

Die Gasanalyse zeigte den ganz guten Verlauf des Prozesses neben einer allerdings bedeutenden Säureregeneration.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Rest
12	94,6	0,8	2,4	1,4	0,8
1	91,0	0,6	4,6	3,0	0,8
2	89,0	1,8	5,8	2,4	1,0
3	89,8	1,4	4,8	2,6	1,4

Da bei diesen drei Versuchen mit verschiedenen Konzentrationen gearbeitet wurde, wurden alle drei Portionen des Esters getrennt verarbeitet. Das bei der ersten Elek-

trolyse erhaltene Produkt reduzierte ziemlich stark die Permanganatlösung. Ich vermutete eine Beimischung von ungesättigten Körpern, welche in verdünnteren Elektrolyten leicht entstehen, konnte jedoch die Reduktion derselben weder mit Natriumamalgam, welches zersetzend wirkte, noch mit Aluminiumamalgam in der Wärme bewerkstelligen. Da die Ester der Oxysäuren auch gegen Permanganat nicht ganz beständig sind, und sich doch durch Amalgam nicht reduzieren lassen, lag die Annahme dieser Körper resp. deren Zersetzungsprodukte nahe. Der Ester wurde sodann durch Erwärmen mit schwacher Natronlauge verseift, die bräunliche Lösung mit Essigsäure neutralisiert und, weil die vorliegenden Säuren schwer im Äther löslich waren, wurden sie durch Versetzen mit Bleiacetat in ihre Bleisalze übergeführt. Die abgenutschten und ausgewaschenen Niederschläge ließen sich durch Kochen mit Wasser in das in heißem Wasser Lösliche und Unlösliche trennen. Das erste schied sich beim Abkühlen der Lösung als feines krystallinisches Pulver aus; das unlösliche, in geringerer Menge entstandene Salz blieb beim Kochen käsig. Beide Salze wurden dann in wässeriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säuren zur Krystallisation gebracht. Beim Abdampfen der Lösung der aus dem löslichen Bleisalz gewonnenen Säure blieb eine sirupöse Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen strahlig erstarrte, lebhaft an die Eisfiguren erinnernd. Diese Säure zeigte den F.P. 151°. Da die beiden Säuren sich auch in den Produkten der beiden folgenden Versuche doch in anderen Mengen wieder fanden, werden sie mit diesen gleichzeitig besprochen.

Der beim zweiten Versuche in der Menge von 8 gr erhaltene Ester ergab nach der analogen Behandlung hauptsächlich das in heissem Wasser lösliche Bleisalz und die aus diesem erhältliche, strahlig krystallisierende, bei 151° schmelzende Säure. Diese Substanz zeigte alle Eigenschaften der β-Oxytricarballylsäure (Citronensäure): Ihre charakteristische Krystallisationsform ist ihr auch mit Citronensäure gemeinsam; ihre Schmelzpunkte liegen sehr

nahe (151° und 153°); auch citronensaures Blei ist in heissem Wasser löslich und fällt als krystallines Pulver beim Erkalten aus. Die Entstehung der Citronensäure bei der Elektrolyse durch Anlagerung des Hydroxyls war auch höchst wahrscheinlich. Nach Umkrystallisieren aus viel Äther und aus Wasser titrierte ich die lufttrockene Säure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge, wobei ich 1,0505 gr der Säure, entsprechend 0,005 Mol der mit einem Molekül Wasser krystallisierenden Citronensäure in 100 ccm löste und vier Proben zu 20 ccm titrierte. Dabei wurden die ersten zwei Proben ohne Alkoholzusatz, die dritte und vierte mit je 20 ccm Alkoholzusatz titriert. Statt der theoretischen Menge 30 ccm $\frac{n}{10}$Natronlauge verbrauchten 1) 29,7 ccm, 2) 29,8 ccm, 3) 30,05 ccm, 4) 29,9 ccm Lauge. Bei den Proben 1 und 2 ist der Einfluß der Hydrolyse deutlich sichtbar; die Proben 3 und 4 stimmen mit der Theorie ganz gut überein. Die entstandene Säure ist also wirklich β-Oxytricarballylsäure (Citronensäure). Auch die Schmelzpunkte der erhaltenen Säure und der käuflichen Citronensäure wurden nach der vorherigen Entwässerung der beiden verglichen: Beide schmelzen zwischen 151—153°.

Die aus dem in heißem Wasser unlöslichen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff freigemachte Säure zeichnete sich durch eine noch viel geringere Ätherlöslichkeit als die Citronensäure aus. Mit alkalischen Erden und Schwermetallen liefert sie unlösliche Salze. Bei ihrer Abscheidung aus dem Kaliumsalz mittels Bleiacetat oder Kupfersulfat bilden sich zunächst die gemischten Kaliumblei- resp. Kaliumkupfersalze, welche als Gemische mit reinen Blei- und Kupfersalzen ausfallen und nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff Gemische der Säure mit den sauren Kaliumsalzen, welche schwer wasserlöslich sind, liefern. Die sehr schwer ätherlösliche Säure löst sich etwas leichter in Aceton und Alkohol, jedoch läßt sich der letztere bei der Reinigung wegen der eintretenden Esterbildung nicht als Lösungsmittel benützen. Wegen der geringen Menge des unlöslichen Bleisalzes und wegen unerwarteter Schwierigkeiten, welche

die Reingewinnung der Säure bot, war die Menge der schließlich erhaltenen Substanz sehr gering. In ihr mußte die noch nicht hergestellte Diisopropylhexacarbonsäure vermutet werden.

Neben den theoretischen Betrachtungen berechtigen dazu folgende experimentelle Tatsachen:

Die Säure krystallisierte aus Wasser in wasserhaltigen Krystallen von F.P. 103°. Sie verliert beim Stehen im Exsiccator das Wasser allmählich, aber nicht vollständig, rasch dagegen bei 90—95° im Thermostaten. Bei der Entwässerung ergab sich ein Wassergehalt von 4,65%: 0,2088 gr der wasserhaltigen Säure ergaben 0,1995 gr der wasserfreien. Für die Säure von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12} \cdot H_2O$ (Diisopropylhexacarbonsäure) ergibt sich ein Wassergehalt von 4,89%.

Der unscharfe und niedrige (102—106°) Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure ist nach der Entwässerung viel höher gestiegen. Die Hauptmenge der Substanz schmilzt wasserfrei bei 180°, die einzelnen Körnchen aber erst bei 198—200°. Man könnte wohl auf eine Verunreinigung, aber auch auf Vorhandensein zweier Modifikationen schließen [1]).

Da ich nach der Entwässerung und Bestimmung des Schmelzpunktes nur noch mehr ca. 0,1760 gr der Säure besaß, so führte ich zur Analyse nur eine Titration aus, da solche mir zur Identifizierung der Säure mehr geeignet zu sein schien als eine Elementaranalyse und auch die Verbrennung mit der geringen Menge anstandslos kaum ausgeführt werden konnte. Von der Säure wurden 0,1751 gr abgewogen, in 30 ccm verdünntem Alkohol gelöst und in drei Proben zu 10 ccm geteilt. Die einzelnen Proben haben verbraucht: 1) 9,8 ccm, 2) 9,9 ccm, 3) 9,9 ccm der $\frac{n}{10}$ Lauge. Da die erwartete Diisopropylhexacarbonsäure das Molekulargewicht von 350,1 besitzt, so war auf dieselbe berechnet

[1]) Vergleiche: αβγ-Pentantricarbonsäure F.P. 141° und 175°.

[2]) α-Methyltricarballylsäure F.P. 134° und 180°.

[3]) αα-Dymethyltricarballylsäure — 3 Modifikationen. Auch die gewöhnliche Tricarballylsäure schmilzt unscharf bei 162—164°.

nur noch ein Fehler von 0,14 ccm Lauge zu verzeichnen. Das kann auf ungenügender Entwässerung oder geringerer Verunreinigung der Substanz beruhen, was aber für die Identität der Substanz mit der Diisopropylhexacarbonsäure, welche durch Zusammentritt zweier Anionenreste entsteht, zusammen mit den Titrations- und Entwässerungsresultaten zweifellos spricht.

Elektrolyse des Propan-αββγ-tetracarbonsauren Esterdikaliumsalzes mit Kaliumacetat.

Die bei der Elektrolyse des Esterdikaliumsalzes in Betracht kommenden Erwägungen wurden bei Gelegenheit des analogen Versuches mit Äthenyltricarbonsäureesterdikaliumsalz erörtert. Sie treffen im großen und ganzen auch hier zu. Aus einer noch größeren Zahl der synthetischen Produkte, welche hier entstehen können, habe ich wieder nur nach denen gesucht, welche als Hauptprodukt zu entstehen scheinen. Hier sind es die durch Anlagerung von zwei Methylgruppen an einen Rest des Esterkalium-Anions entstehenden Ester, welche je nach der Konstitution des Esterkaliumsalzes verschieden sein können. Es wäre hier je nach der Lage der mit Kalium verbundenen, also abspaltbaren Carboxyle, die Entstehung von ββ-Dimethylglutarsäure, von α-Methyl α-aethylbernsteinsäure oder der Diaethylmalonsäure, in Form ihrer Ester denkbar. Das ausschließliche Zustandekommen solcher Methylanlagerungen suchte ich durch die Anwendung eines großen Überschusses von Kaliumacetat zu fördern, indem ich neben 0,1 Mol des Estersalzes (35,5 gr) 0,5 Mol (49 gr) des Acetats und nur 42 ccm Wasser angewendet habe. Dadurch wurde das Molekularverhältnis: Esterkaliumsalz zu Wasser auf 5:1 und Salze zu Wasser 2:1 gebracht. Durch hohe Konzentration der Lösung versuchte ich die Teilnahme der Hydroxyle in der Synthese nach Möglichkeit zu beschränken; freilich ist dadurch der Widerstand sehr groß geworden: um 1,5 Amp. zu erreichen

mußte ich 30 Volt anwenden. Übrigens, was das Verhältnis der Salze zu einander betrifft, scheint mir richtiger zu sein, die Konzentration des Acetats zur Zahl der mit Kalium verbundenen Karboxyle des Estersalzes, als zur Konzentration dessen Moleküle in der Lösung ins Verhältnis zu setzen.

Nun war in der Tat der Verlauf des Versuches ein sehr glatter und die Ausbeute war sogar eine bessere als bei dem Versuch mit Äthantricarbonsäureesterdikaliumsalz.

Die nach der Stromschließung sich reichlich entwickelnden Gase besaßen den intensiven Geruch des Akrylsäureesters. Sie zeigten eine sehr günstige Zusammensetzung: Der ganz niedrige Gehalt an Sauerstoff, Kohlenoxyd und »schweren Kohlenwasserstoffen« bewies das Ausbleiben nennenswerter Zersetzungsvorgänge und den glatten Verlauf der Synthese, was ich durch Acetatüberschuß und hohe Konzentration der Lösung bewirkt zu haben glaube. Diese normale Zusammensetzung, wie sie aus der Tabelle ersichtlich ist, haben die Gase bis zur Beendigung des Versuches eingehalten und eine gute Ausbeute versprochen.

Die Elektrolyse wurde während 4 Tagen ausgeführt.

Zeit vom Anfang	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	C_2H_6
1	75,2	0,6	0,4	0,4	23,4
4	75,4	0,6	0,4	0,5	23,1
7	75,8	0,6	0,4	0,2	23,0
10	75,6	0,5	0,4	0,4	23,1
13	77,0	0,4	0,4	0,4	21,8
16	77,8	0,8	0,4	0,3	20,7
19	79,6	0,4	0,4	0,3	19,3
22	82,8	0,3	0,4	0,3	16,2
25	83,6	0,2	0,6	0,2	15,4
28	88,2	0,1	0,6	0,1	11,0
31	93,4	0,1	0,5	0,1	5,9
34	96,6	0,1	0,6	0,1	2,6

Die am Anfang des Versuches schwach alkalische Reaktion des Elektrolyten blieb während der ganzen Dauer des Versuches unverändert. Merkwürdigerweise fand auch bei noch so langem Elektrolysieren keine Säureregeneration statt. Nach 34 Stunden ist die Leitfähigkeit der Lösung durch Verarmung an Kaliumionen so gering geworden, daß die Spannung von 40 Volt nur weniger als 0,1 Amp. Stromstärke ergab. Die erschöpfte Lösung enthielt nur etwas Aldehyde.

Die Esterbildung war hier eine langsame, aber sehr stetige. Die ersten öligen Tropfen des Esters erschienen erst nach einer Stunde nach der Stromschließung. Die Hauptmenge des Esters entstand während des ersten und zweiten Tages des Versuchs, aber auch noch am dritten und vierten entstanden kleinere Mengen davon.

Theoretisch bedarf die Umwandlung des Esterkaliumsalzes 21,5 Amp.-Stunden Stromverbrauch, die Zerlegung des Estersalzes und des Acetats aber einer solchen von 37,5 Amp.-Stunden. Theoretisch sollten aus dem Esterkaliumsalze entweder 21,6 gr eines der oben erwähnten Esters oder 20,2 gr des Acetondicarbonsäureesters durch Anlagerung von zwei Hydroxylen entstehen.[1]) Das Gewicht des von mir erhaltenen, neutral reagierenden, dickflüssigen Esters war über 18 gr. Er entfärbt Permanganat. Ich wollte die gegen Alkali in der Hitze empfindlichen Körper durch Verseifung nicht zerstören und den evtl. vorhandenen Ester der Ketonsäure mit Wasserstoff hydrieren, allein das Natriumamalgam bewirkte die Verseifung und Zersetzung

---

[1]) Vorausgesetzt, daß das Esterkaliumsalz die Konstitution

$CH_2COOC_2H_5$
|
$C(COOK)_2$
|
$CH_2COOC_2H_5$

aufweist, würde zunächst durch Anlagerung von 2 Hydroxylen eine ββ-Dioxylglutarsäure entstehen, aus welcher sich durch Wasserabspaltung Acetondicarbonsäure bildet. Diese ist durch Wasserstoff in statu nascendi zu der β-Oxyglutarsäure vom Schmelzpunkt 95° reduzierbar. (Ber. 24, 3250).

viel schneller, als die Reduktion; daher versuchte ich die Hydrierung in feuchter, ätherischer Lösung mit aktiviertem Aluminium auszuführen, was bei Anwendung größerer Mengen des Aluminiums gelungen ist, (der Ester reduzierte Permanganat nur mehr ganz schwach); die Verseifung mit Natronlauge ging hierauf glatt und ohne Zersetzung vor sich. Die Natriumsalze wurden dann in Bleisalze übergeführt und, da hier keine Löslichkeitsunterschiede konstatiert wurden, die freien Säuren als Gemisch dargestellt. In dem Gemisch waren zwei Säuren von verschiedener Ätherlöslichkeit vorhanden. Die in größerer Menge vorhandene Säure war leichter in Äther und schwerer in Wasser löslich, als die in kleineren Mengen vorliegende. Die Unterschiede waren aber nicht sehr groß und es dauerte lange Zeit bis die Trennung, die mit viel Substanzverlusten verbunden war, gelang. Die in Wasser leichter, in Äther schwerer lösliche Säure erhielt ich in so kleiner Menge, daß ich nur den Schmelzpunkt festsetzen konnte. Die Säure schmolz bei 93—94°. Dieser F.P. liegt sehr nahe bei dem der β-Oxyglutarsäure, welcher 95° beträgt. Es scheint mir die Identität der erhaltenen Substanz dieser Säure höchst wahrscheinlich zu sein. Ihre Entstehung ist leicht erklärlich: Nach Anlagerung von zwei Carboxylen zum Rest des Estersalzanions entstand ββ-Dioxyglutarsäureester, welcher sich durch Wasserabspaltung in Acetondicarbonsäure-Ester umgewandelt hat. Dieser wurde durch Aluminiumamalgam zu β-Oxyglutarsäure reduziert.

Die zweite Säure besaß den F.P. 102—104°, d. h. genau den F.P. der ββ-Dimethylglutarsäure; sein Anhydrid hat auch den mit dem Anhydrid der ββ-Dimethylglutarsäureanhydrid gleichen Schmelzpunkt 123° gezeigt.

Dann wurden 0,8005 gr der Säure (was 0,005 Mol der Dimethylglutarsäure entsprechen würde) in 100 ccm verdünnten Alkohols gelöst und 3 Proben zu 30 ccm der Lösung verbrauchten: 1) 29,8 2) 29,9 3) 29,9 $\frac{n}{10}$ Natronlauge, statt 30 ccm nach der Theorie. Somit war die Säure

als ββ-Dimethylglutarsäure identifiziert und gleichzeitig für das Esterkalium-Salz der Propan-αββγ-Tetracarbonsäure die Konstitution $CH_2 . COOC_2H_5$ | $C(COOK)_2$ | $CH_2COOC_2H_5$ bewiesen.

Äthantetracarbonsäure (Acetylentetracarbonsäure).[1])

Bei der Fraktionierung des rohen Äthenyltricarbonsäureesters blieb oberhalb 190° (11 mm) im Kolben ein Körper zurück, welcher nach dem Erkalten der bräunlichen Zersetzungsprodukte einen Körper von strahliger, krystallinischer Struktur ergeben hat. Ich löste den Kolbeninhalt in Alkohol und erhielt nach Abfiltrieren von der Kohle durch Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol eine in zarten, glänzenden Nadeln krystallisierende Substanz. Nach nochmaligem Umkrystallisieren war sie ganz rein, besaß den F.P. 75—76° und ließ sich leicht verseifen, wobei der Äthylalkohol auftrat. Wie der Vergleich der Schmelzpunkte, der ausgesprochenen Krystallisationsfähigkeit und anderer Eigenschaften gezeigt haben, war es Acetylentetracarbonsäureester, welcher in kleinen Mengen bei den Synthesen mittels Na-Malonsäureester zu entstehen pflegt.[2]) Die Symmetrie im Bau, große Krystallisierfähigkeit und Beständigkeit des Esters gegen hohe Temperatur,

[1]) Synonime: Acetylintetracarbonsäure (Konrad-Bischoff Bd. 13. 600), Butandisäure 2, 3 Dimethylsäure.

Literatur: B. **13.** 600, 14, 618, 16, 1046 — 16, 2632 Conrad u. Guthzeit.
B **17.** 449, Bayer und Perkin.
B. **17.** 2781, Darst. Bischoff und Roch.
B. **21.** 2076, 24. 2024.
B. **28.** 2831, Bischoff.
B. **29.** 1277, 1511. B. **25.** 1154, 1157, Buchner und Dessauer Darst. der freien Säure.
Witter. Dissert. Rostock 1891, 34 ph. Ch. 10, 421. Stohmann Perkin Soc. 53, 10. Ann. 15, 526.

[2]) Vgl. B. 25. 1158. E. Buchner und H. Witter.
B. 16. 2632, B. 28. 1722 A. 214. 68.

schienen eine für meine Zwecke brauchbare Substanz zu versprechen Ich stellte mir gleich eine größere Menge des Esters dar, umsomehr, als die Verseifung desselben nach der Literaturangabe keine gute Ausbeute an Estermonokaliumsalz liefern soll. Die erste Portion von 128 gr wurde mit einigen Abänderungen nach Bischoff und Roch[1]) mittels Zersetzung des Na-Malonsäureesters mit Jod in ätherischer Lösung dargestellt. Dabei wurden folgende Erfahrungen gemacht:

Der Na-Malonsäureester, welcher breiig ausfällt, muß, bevor Jodlösung zugesetzt wird, in Lösung gebracht werden, sonst erhält man viel Dicarbintetracarbonsäureester. Statt Jod in einer ätherischen Lösung zuzugeben, ist es viel einfacher, zu der alkoholischen Lösung des Na-Malonsäureesters direkt gepulvertes Jod zuzusetzen, das ausgeschiedene Natriumjodid durch Wasserzusatz zu lösen und aus der eingeengten, alkoholischen Esterlösung, durch Einstellen in kaltes Wasser oder Verdünnung mit Wasser, den Ester als feinen, nadeligen Brei auszufällen. In dieser Weise erhielt ich nach Abnutschen und Auswaschen mit Wasser einen vollständig reinen Ester in 80% der theoretischen Ausbeute. Einige Gramme des viel schwerer krystallisierenden Dicarbintetracarbonsäureesters neben etwas unveränderter Malonsäure konnte ich aus der sich am Boden sammelnden Ölschicht noch gewinnen. Es ist also bei meinen Versuchen etwas Öl entstanden, während Bischoff und Roch angeben, daß dies »niemals auftreten« soll.

Eine zweite Portion des Esters stellte ich nach Angaben von Conrad und Bischoff[2]) dar. Der dazu nötige Ester der Chlormalonsäure wurde von mir durch Einleiten von Chlor in heißen Malonsäureester und darauffolgende Destillation des Produktes erhalten. Die Chlorierung verlief sehr glatt und es wurde neben einer kleinen Menge eines weißen krystallinischen Körpers[3]) nur Monochlormalon-

[1]) B. 17. 2781.
[2]) A. 214. 68.
[3]) Vergl. Bischoff A. 209. 219.

säureester erhalten. Bei der Reinigung desselben durch Fraktionierung muß jede Überhitzung peinlichst vermieden werden, weil sonst die Verluste durch Verkohlung sehr groß sind. Die Ausbeute aus 270 gr des Malonsäureesters betrug ca. 300 gr des Chlormalonsäureesters, d. h. 88,7% der Theorie.

Zur Darstellung des Äthantetracarbonsäureesters wurde Natriummalonsäureester (aus 0,5 Mol. des Malonsäureesters und entsprechender Menge des Na-Äthylats erhalten) und mit 0,5 Mol des Chlormalonsäureesters versetzt. Nach Vervolständigung der zuerst heftigen Reaktion durch längeres Erwärmen, wurde der Alkohol im Kohlensäurestrome abdestilliert und der nun verbleibende Kolbeninhalt mit viel kaltem Wasser versetzt, wobei die ganze Menge des Esters als ein Brei von nadeligen Krystallen ausfiel. Der so erhaltene Ester war noch reiner, als der nach der Methode von Roch dargestellte und besaß nach dem Auswaschen und Trocknen den richtigen F.P. 76°. In der gelblichen, trüben, wäßrigen Mutterlauge scheidet sich allmählich etwas Öl aus, aus welchem noch ca. 10 gr der Äthantricarbonsäure und über 6 gr des dicarbintetracarbonsauren Esters, neben etwas unverändertem Chloressigsäure- und Malonsäureester erhalten wurden. Ich erhielt nach dieser Methode 135 gr des reinen Produktes, also fast 85% der theoretischen Ausbeute.

So war ich im Besitze von 263 gr des Esters, aus welchem nun das Monokaliumestersalz dargestellt werden sollte. Nun sind die Literaturangaben über das Verhalten des Esters bei der Verseifung ziemlich widersprechend, so daß ich zuerst daran ging diese Verhältnisse etwas näher zu untersuchen. Ich begann mit einigen Versuchen der Verseifung des Esters zur freien Äthantetracarbonsäure nach Buchner[1]): 3,2 gr des Esters wurden durch zweistündiges Erwärmen mit einer Lösung von 1,8 gr Ätznatron in 15 ccm Wasser verseift, der Alkaliüberschuß mit Schwefelsäure neutralisiert, die Lösung eingedampft, mit Schwefel-

[1]) B. 25. 1158.

säure angesäuert und die freie Säure ausgeäthert. Beim Ansäuern entweicht Kohlensäure, was die Abspaltung des Carboxyls und die Entstehung der Äthenyltricarbonsäure zeigt. Diese bleibt beim Auskristallisieren größtenteils in der ätherischen Mutterlauge; die rohe, bei 160° schmelzende Äthantetracarbonsäure läßt sich durch Umkrystallisieren aus Äther rein erhalten. Ich erhielt in der Weise ca. 0,5 gr der Äthenyltricarbonsäure und über 1 gr der Äthantetracarbonsäure mit F. P. 166—167° (unter Zersetzung und CO_2 Abspaltung).

Die Möglichkeit, der Erzielung einer guten Ausbeute an Monokaliumestersalz bei der Verseifung mit Kalilauge, war nach den Arbeiten von Bischoff[1]) ziemlich unwahrscheinlich. Dieser Forscher hat auf die Neigung des Esters eine Diestersäure, resp. Dikaliumdiestersalze der Formel

```
CH · COOR
|  ‾COOK
CH · COOR
   ‾COOR
```

zu bilden hingewiesen. Ich habe daher eine Reihe der Versuche mit verschiedenen Verseifungsmethoden angestellt. Für jeden Versuch wurde 0,03 Mol (9,54 gr) des Esters angewendet. Die Ergebnisse dieser Versuche seien hier nur ganz kurz angegeben, um zu zeigen, wie die Ausführung einer möglicherweise erfolgreichen Elektrosynthese durch die Schwierigkeit, das Material zu gewinnen, in Frage gestellt werden kann.

Versuch 1. Der Ester mit 0,03 Kalilauge in Form einer 10% alkoholischen Lösung verseift, ergab neben unverändertem Ester und äthenyltricarbonsaurem Monokaliumestersalz die Dikaliumsalze der Bernsteinsäure und Äthenyltricarbonsäure. Der unveränderte Ester wurde aus dem Verseifungsgemisch mit Äther, das Esterkaliumsalz mit Alkohol ausgezogen. Die Bernsteinsäure und Äthyltricarbonsäure ließen sich leicht durch Wasserdampfdestillation voneinander trennen und durch die Schmelzpunkte identifizieren.

---

[1]) B. 13. 600.

Versuch 2. Der Ester wurde mit derselben Menge Kalilauge in zweiprozentiger alkoholischer Lösung beim Erwärmen bis zum Eintreten der neutralen Reaktion (ca. 1 Stunde) behandelt. Wie im Fall 1 verarbeitet, ergab das Gemisch neben ca. 4 gr des unveränderten Esters im ätherischen Auszug hauptsächlich tricarbonsaures Esterkaliumsalz. Im alkoholunlöslichen Rückstand war das Dikaliumestersalz der Äthantetracarbonsäure vorhanden, aber keine Bernsteinsäure mehr. Eine Kohlensäure-Entwicklung zeigte Abspaltung der Karboxyle.

Versuch 3. Eine dritte Portion des Esters wurde mit 0,03 Mol Kalilauge in 20 % wässriger Lösung geschüttelt. Schon in der Kälte tritt eine Emulsionierung und Erwärmung ein, aber erst nach zweistündigem Erwärmen wird die Lösung neutral und stellt zwei Schichten dar. Die obere ergab über 3 gr des Esters zurück, die wässerige enthält zwar wenig Zersetzungsprodukte, aber auch kein Monokaliumestersalz. Dieses scheint entweder überhaupt nicht zu entstehen, oder wird gleich weiter verseift, vielleicht schon durch Wasserwirkung. Bernsteinsäure und Aethenyltricarbonsäure sind nicht entstanden; es ist aber auch die Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern nur sehr schwach. Das Gemisch der ausgeätherten Säuren läßt sich durch Behandlung mit einer Mischung von Äther mit Chloroform, von der in diesem Gemisch sehr schwer löslichen Äthantetracarbonsäure von F.P. 165–167° und einer leichter löslichen, nach Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen im Vakuum den F.P. 132—133° zeigenden Säure trennen. Der letzte war der von Guthzeit[1]) dargestellte mit $^1/_2$ Mol Wasser krystallisierende symmetrische Äthantetracarbonsäure-Diäthylester. Er stellt harte und spröde Krystalle dar, deren Lösung stark sauer reagiert und mit Schwermetallen und Magnesium unlösliche, amorphe Salze bildet. Die Reinheit der Säure wurde durch Titration geprüft. Ich löste 0,002 Mol der als $C_{10}O_8H_{14} \cdot {}^1/_2$ Wasser berechneten Säure (0,5422 gr) in verdünntem Alkohol und füllte zu 100 ccm auf. Die Lösung wurde durch Abpipet-

[1]) A. 214. 72.

tieren in zwei Proben zu 50 ccm geteilt und mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert. Jede Probe soll 20 ccm verbrauchen; bei der Titration wurden 1) 20,6 ccm, 2) 20,75 ccm Lauge verbraucht.

Die Säure ist daher vermutlich wasserfrei auskrystallisiert. Für wasserfreie Säure berechnet sich der Verbrauch der Lauge auf 20,7 ccm.

Versuch 4. Der Ester wurde mit einer Lösung von 0,03 Mol des Kaliumacetats in 10 ccm Wasser unter Rühren auf 100° erwärmt. Nach 8 Stunden zeigte sich die Estermenge unverändert; ebenso traten weder freie Essigsäure noch deren Ester auf.

Versuch 5. Der Ester wurde mit Salzsäure (1:3) erwärmt und abgedampft. Dabei ergaben sich hauptsächlich die freie Tetracarbonsäure neben der Diestersäure. Eine merkliche Zersetzung trat nicht ein.

Versuch 6. Der Ester wurde unter kräftigem Turbinieren mit Wasser erwärmt. Das verdampfende Wasser wurde immer wieder nachgefüllt. Selbst nach 8 Stunden war keine merkliche Verseifung nachzuweisen.

Versuch 7. 0,003 Mol des Esters wurden mit $\frac{0{,}003}{2}$ G Mol (2,2) Pottasche in 20 ccm Wasser gelöst und unter kräftigem Turbinieren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 8 Stunden sind fast 4 gr des Esters unverseift geblieben. Die wässerige, fast neutral reagierende Lösung ergab nach dem Abdampfen eine honigartige Masse. Mit Alkohol ließen sich ca. 1,5 gr des Monokaliumestersalzes ausziehen; der Rest bestand hauptsächlich aus einem Kaliumsalz der Diestersäure mit dem Kaliumsalz der Tetracarbonsäure vermischt.

Die letzte Methode ergab noch die beste Ausbeute an Monokaliumestersalz; ich verseifte daher 0,25 Mol (80 gr) des Esters in dieser Weise, wobei ich jedesmal beim Eintritt der neutralen Reaktion die erkaltete Lösung der Esterkaliumsalze von dem ausgeschiedenen Ester abnutschte und nach Zusatz einer neuen Portion von Pottasche weiter er-

wärmte. Die ganze Estermenge wurde nach 32 Stunden verseift. Die wässrigen Filtrate wurden im Vacuum zur Sirupkonsistenz eingeengt und mit Alkohol mehrmals ausgezogen; dann wurde der Alkohol im Vacuum mittels Schwefelsäure absorbiert. Ich erhielt auf diese Weise nur ca. 16 gr des Monokaliumestersalzes von honigartiger Konsistenz. Die Bestimmung des Kaliumgehaltes ergab folgende Zahlen:

0,8925 gr des Esterkaliumsalzes ergaben 0,2476 gr K_2SO_4 d. h. 12,41 % gegen 11,92 % der Theorie.

Aus der Analyse geht wohl die Identität des Salzes mit Monokaliumestersalz hervor, doch zeigt sich auch, daß das Salz etwas mit Polykaliumsalzen verunreinigt ist, was auch das etwas trübe Aussehen der Substanz verriet. Ich verzichtete jedoch auf die weitere Reinigung der ohnehin kleinen Menge des Salzes und verwendete es als Material zur Elektrolyse.

Elektrolyse des Äthantetracarbonsäure-Triäthylester-monokaliumsalzes mit Kaliumacetat.

Zu diesem Versuch verwendete ich die ganze Menge des dargestellten Esterkaliumsalzes — 16,5 gr (0,05 Mol) und 0,15 Mol des Acetats (14,7 gr), was dem molekularen Verhältnis 1 : 3 entspricht. Die Salze wurden in 15 ccm Wasser gelöst, um das Verhältnis Salze : Wasser = 1,5 : 1 herzustellen. Da bei dieser Elektrolyse die Entstehung des Propan-$\alpha\alpha\beta$-tricarbonsäureäthylesters (Methyläthenyltricarbonsäureester) zu erwarten ist, so ergibt sich die theoretische Esterausbeute desselben auf 0,05 G Mol = 13 gr. Die dazu nötige Strommenge berechnet sich auf 5,3 Amp.-Stunden und die Zersetzung der ganzen Menge der gelösten Salze erfordert den Stromaufwand von 10,6 Amp.-Stunden. Der Versuch dauerte 8 Stunden unter Anwendung von 1,5—2 Amp. Stromstärke; doch entstand die Hauptmenge des Esters schon während der ersten 4 Stunden. Bald nach der Stromschliessung erscheinen auf der Oberfläche

die Estertröpfchen, welche rasch zu einer Schicht zusammenfließen. Der Elektrolyt ist sehr dickflüssig, die entweichenden Gase reißen viel Ester mit und dieser berührt infolge der hohen Schaumschicht die Anode auf bedeutender Höhe. Dieser Umstand erklärt den ziemlich großen Gehalt der Gase an »schweren Kohlenwasserstoffen« und Kohlenoxyd, bei diesem sonst sehr glatt verlaufenden Versuch. Die Lösung blieb neutral während der ganzen Esterbildung. Nur nach 5 Stunden des Versuches, als fast die ganze Menge des Esterkaliumsalzes verbraucht war und nur die Elektrolyse der nunmehr verdünnten Kaliumacetat-Lösung vor sich ging, trat die saure Reaktion auf. Die Gase besaßen den betäubenden Geruch nach Akrylsäureester. Die um 2^h eingetretene Erwärmung des Elektrolyten gibt sich auch in den Gasanalysen-Resultaten zu erkennen.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	C_2H_6
9	71,6	1,6	0,6	0,8	25,4
10	73,9	1,7	0,8	0,6	23,0
11	74,8	3,0	0,8	0,4	21,0
1	75,2	2,2	0,8	0,6	21,2
3	72,2	1,2	4,4	2,6	19,6

Der erschöpfte Elektrolyt enthält kein Estersalz mehr; neben etwas Kaliumacetat und freier Essigsäure konnte ich Aldehyd nachweisen. Er riecht etwas betäubend und entfärbt Permanganat-Lösung, was von einer geringen Menge der Ester ungesättigter Säuren, welche aus dem evtl. vorhandenen Dikaliumestersalz herstammen, verursacht sein wird.

Die Menge des Esters nach dem Trocknen und Abdestillieren des Akrylsäureesters, von welchem ca. 2 gr entstanden waren, betrug 7,5 gr.

Nach dem Maße, in welchem der Ester die Permanganat-Lösung reduzierte, konnte ich annehmen, daß die

ungesättigten Verbindungen nur als Beimengungen in geringer Menge vorhanden sind. Daher habe ich auf deren Isolierung verzichtet und nur nach den Hauptprodukten gesucht. Eine Probe des Esters wurde mit Natronlauge verseift. Ich suchte die Säuren auszuäthern, allein eine Säure war im Äther wenig löslich und mußte mittels Bleisalzes gereinigt werden. Diese Methode hat sich hier als wenig zweckmäßig erwiesen, weil die Zersetzung bei der Verseifung ziemlich bedeutend war und die Trennung mit Blei nur unlösliche Salze bildender Säuren schwierig gelang. Die Hauptmenge des Esters versetzte ich daher durch Kochen mit Salzsäure und behandelte die freien Säuren nach dem Trocknen und Verreiben mit Äther. Die Verunreinigungen sind mit der ätherlöslichen Säure in Äther übergegangen. Eine kleine Menge der unlöslichen Säure ist durch das Bleisalz gereinigt worden. Sie besaß den F.P. 242—244° d. h. genau den F.P. der bei der Elektrolyse des Äthenyltricarbonsauren Estersalzes erhaltenen Butan-αβγδ-tetracarbonsäure. Sie zeigte auch die anderen Eigenschaften jener Säure. Sie ist bei der Elektrolyse sicher nicht entstanden; vielmehr hat sie sich bei der Verseifung durch Abspaltung von zwei Carboxylen aus der Butan-ααβγδδ-hexacarbonsäure gebildet. Die letzte entsteht hier ganz normal durch Zusammentreten zweier Molekülreste des Esterkaliumsalzes.

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH\text{-}COOR} \\ \mathrm{|\ \frown COOR} \\ \mathrm{CH\ COOR} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{COOK} \\ \mathrm{COOK} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH\text{-}COOR} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH\text{-}COOR} \\ \mathrm{\ \ \frown COOR} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mathrm{CH(COOR)_2} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH\ COOR} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH\ COOR} \\ \mathrm{|\ \ (+2K+2CO_2)} \\ \mathrm{CH(COOR)_2} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mathrm{CH(COOH)_2} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH(COOH)} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH(COOH)} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH(COOH)_2} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mathrm{CH_2COOH} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH\ COOH} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH\ COOH} \\ \mathrm{|} \\ \mathrm{CH_2COOH} \end{array} \quad + 2\,\mathrm{CO_2}$$

Der Nachweis der Butan-αβγδ-tetracarbonsäure beweist gleichzeitig das Vorhandensein des Butan-ααβγδδ-hexacarbonsäureesters. Der Mangel an Material hat mir die Ausführung

einer Analyse nicht gestattet. Der genaue F.P. und die sonstigen Eigenschaften scheinen aber die weitere Identifizierung zu erübrigen.

Die ätherlösliche Säure ließ sich nach der Krystallform, Salzbildung u. s. w. als eine Äthenyltricarbonsäure, wie der F.P. 144—146° (unter Zersetzung) und die Titration der mittels Bleisalz nochmals gereinigten Säure bewiesen haben, konstatieren.

0,8803 gr der Säure entsprechend 0,005 Mol der Methyläthenyltricarbonsäure wurden in 100 ccm gelöst und die abpipettierten Proben zu je 20 ccm mit $\frac{n}{10}$ Lauge titriert. Statt des theoretischen Verbrauches von 30 ccm wurden: 1) 29,8 ccm 2) 29,9 ccm 3) 29,8 ccm 4) 30,0 ccm $\frac{n}{10}$ Lauge verbraucht, was die Identität der Säure außer Zweifel setzt.

Wie die Ausbeute an Ester und die Reinheit derselben gezeigt haben, ist das Äthantetracarbonsäureestermonokaliumsalz ein ausgezeichnetes Material für die Elektrosynthese; die Hauptschwierigkeit ist die Herstellung des Ester-Kalium-Salzes in befriedigender Ausbeute. Ich war nicht im Stande die Elektrolyse des als Nebenprodukt erhaltenen Dikaliumestersalzes auszuführen. Ich denke aber, daß auch dieses Salz bei der Elektrolyse mit Kalium-Acetat[1]) die Dimethylbernsteinsäureester und für sich elektrolisiert, auch die Fumarsäureester ergibt. Die Isolierung der Weinsäureester bei diesen Synthesen, wenn solche entstehen sollen, scheint mir allerdings kaum ausführbar zu sein.

Elektrolyse des oxalsauren Esterkalium-Salzes.

Die ersten Glieder der natürlichen Reihen der organischen Verbindungen weichen in ihren Eigenschaften oft von den höheren Homologen in auffälliger Weise ab. Es genügt hier an das diesbezügliche Verhalten des Methyl-

[1]) Mol. Verhältnis mindestens Esterkaliumsalz: Acetat 1:6!

alkohols, der Ameisensäure, des Formaldehyds u. s. w. zu erinnern. Dasselbe ist bei der Betrachtung der Oxalsäure als des ersten Gliedes der zweibasischen aliphatischen Säuren zu konstatieren. Sehr beständig gegen Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. ist sie in Lösungen gegen Permanganat; ja sogar gegen Sonnenlicht und Luft sehr empfindlich. Sie bildet sehr stabile Salze und ihre Ester wieder sind überaus unbeständig. Aus diesem Grunde war das negative Resultat der Versuche von Brown und Walker keine besondere Überraschung. Diese Forscher erhielten nämlich bei der Elektrolyse des oxalsauren Esterkaliumsalzes nichts als Kohlensäure und Äthylen, obwohl die Esterkaliumsalze anderer zweibasischer Säuren Ester ergaben. Dieses Verhalten der Oxalsäure wurde als etwas ziemlich Natürliches angesehen und man ging zu dankbareren und interessantere (Synthesen) versprechenden Körpern über. Man ließ dabei aber den Satz gelten, daß in der Reaktionsgleichung des Vorganges

$$\begin{matrix} R\,COO\,K \\ R\,COO\,K \end{matrix} = 2\,K + 2\,CO_2 + R - R_1, \; -R \text{ und } R,$$

nur mannigfaltigst substituierte Alkyle oder Aryle sein können, nicht aber ein inaktives Carboxyl.[1])

Die Elektrolyse der Oxalsäure war seit den oben erwähnten Versuchen nicht mehr ausgeführt. Von dem Gedanken ausgehend, daß R—R_1 in der obigen Formel auch ein Carboxyl sein kann, wenn es nur bei der Dissociation nicht beteiligt ist, wollte ich das empfindliche oxalsaure Esterkalium-Salz unter Anwendung vollkommenerer Apparate und in Anwesenheit des die Synthese begünstigenden Acetats nochmal der Elektrolyse unterziehen, in der Hoffnung, die synthetischen Produkte doch zu bekommen. Wie die Ergebnisse meiner Versuche beweisen, ist mir das auch gelungen.

[1]) Ich nenne »inaktiv« ein in der elektrolytischen Dissociation sich aus irgend einem Grund nicht beteiligendes Carboxyl, was man gewöhnlich durch Veresterung erzielt, was aber vielleicht durch Überführung des Carboxyls in $-CONH_2$ oder in ein anderes schwer dissociirendes Salz leichter erreichbar wäre.

Das oxalsaure Esterkaliumsalz läßt sich dank der Claisen'schen Methode[1]) sehr leicht und in großer Reinheit herstellen.[2])

Ich habe dagegen aus 1,5 Mol des Oxalsäureesters ca. 220 gr d. h. 94% der Theorie, das Esterkalium-Salz in schönen, biegsamen, lebhaft an Naphtalin oder Glimmer erinnernden Schuppen erhalten. Das Salz war sehr rein, wie eine Kaliumbestimmung beweist.

0,3118 gr des Esterkaliumsalzes ergaben 0,1750 gr K_2SO_4 = 25,20% K. (Die Theorie verlangt 25,08% K.)

Claisen[3]) hat nicht untersucht, ob bei Anwendung des Überschusses des Kaliumacetats der Oxalester vollständig verseift werden kann; da bei der Elektrolyse des Estersalzes mit Kaliumacetat die Entstehung des Essigesters zu erwarten war (seine Bildung könnte man wohl durch Umsetzung

$$\begin{matrix}COOK \\ | \\ COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3COOK = \begin{matrix}COOK \\ | \\ COOK\end{matrix} + \underline{CH_3COOC_2H_5}$$ zu erklären suchen), habe ich eine Lösung von derselben Zusammensetzung wie der Elektrolyt, im Wasserbade mit absteigendem Kühler erwärmt. Dabei konnte ich weder Essigester, noch etwa den durch die Reaktion

$$\begin{matrix}COOC_2H_5 \\ | \\ COOK\end{matrix} + HOH = \begin{matrix}COOH \\ | \\ COOK\end{matrix} + C_2H_5OH$$ entstehenden Alkohol nachweisen. Bei 100° ging nichts über, sogar der Geruch des Essigäthers war nicht wahrzunehmen.

---

[1]) B. 24. 127. — Mitscherlich. Übrigens auch: Pogg, An. 33, 332. Anschütz B. 16. 2413. Henry B. 5. 953.

[2]) (Was die Methode betrifft, muß ich bemerken, daß sie in ihrer Allgemeinheit den Hoffnungen Claisen's nicht entspricht: Die sicher sehr empfindlichen Äthantetracarbonsäure und Dicarbintetracarbonsäureester lassen sich mit Kaliumacetat nicht verseifen.)

[3]) B. 24. 127.

Elektrolyse des oxalsauren Esterkaliumsalzes mit Kaliumacetat.

Angewendet wurde: 0,2 Mol des Esterkalium-Salzes 31,5 gr
0,6 » » Kaliumacetats 59,0 »
auf wasserfrei berechnet
oder 77,5 gr des 76% Salzes und 42 ccm Wasser. Das entspricht dem Molekularverhältnis 1 : 3 der Salze und Konzentration 1,5 : 1. Die Stromstärke war 1,5 Amp. Gleich nach der Stromschließung wurde deutlich der Geruch des Essigäthers bemerkbar; die Gasanalysenresultate zeigen einen sehr gleichmäßigen und glatten Gang der Elektrolyse.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Äthan
9	71,6	3,4	1,4	0,3	23,3
10	73,6	4,4	1,6	0,3	20,1
11	77,2	4,4	1,8	0,3	16,3
12	76,2	4,6	2,0	0,3	16,9
2	75,8	4,8	1,8	0,4	17,2
3	76,0	5,0	0,6	0,2	18,2
4	74,6	4,8	0,6	0,2	19,8

Die Schwankung der Äthanzahlen ist sehr instruktiv, weil sie die Einstellung der für Esterbildung günstigsten Konzentration zeigt.

Die Elektrolyse dauerte 8 Stunden.

Der Elektrolyt ist bis zum Ende des Versuches ganz neutral, eher etwas alkalisch geblieben; eine Esterschicht ist aber nicht entstanden, wahrscheinlich ist die ganze entstehende Menge bei der Flüchtigkeit (K.P. 77°) des Körpers durch die entweichenden stark darnach riechenden Gase fortgerissen worden.

Auffällig ist aber der hohe Gehalt (ca. 4,5 gr) der Gase an »schweren Kohlenwasserstoffen«. Es liegt nahe,

anzunehmen, daß die Hauptmenge davon eben die Dämpfe des flüchtigen Essigäthers ausmachen.

Bei dem Vorgang sollen 0,2 Mol des Essigesters, d. h. nur 17,6 gr mit Stromaufwand von 21,5 Amp.-Stunden zu erwarten sein. Die durch 1 Amp.-St. erzeugte Gewichtsmenge dieses Esters ist viel geringer im Vergleich mit den bei den vorigen Versuchen entstehenden hochmolekularen Estern und wenn man noch die bedeutende Wasserlöslichkeit des Essigäthers berücksichtigt, wird man leicht das Ausbleiben der Esterschichtbildung erklären. Um die Esterdämpfe aus den Gasen zu gewinnen, wurden diese durch ein U-Rohr mit heißer Kalilauge geleitet. Dabei gelang es mir allerdings nicht, die ganze Menge des Esterdampfes zu verseifen und in der Lösung zu erhalten. Die kleine Menge der aus dem U-Rohre abziehenden Gase roch immer noch stark nach Essigäther.

Nach der Unterbrechung des Versuches wurde der stets neutral reagierende Elektrolyt untersucht. Das aus diesem ausgeschiedene Salz war reines, saures Kalium-Carbonat; die sauren Oxalate waren nicht vorhanden Die stark nach Essigäther riechende Lösung wurde vorsichtig abdestilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten worden sind:

1) 60—70° ca. 5 ccm mit starkem Geruch des Essigäthers
2) 70—90° ca. 8 »
3) 90—100° ca. 5 »

Alle drei Fraktionen geben starke Jodoform-Reaktion; die Kakodylreaktion ergibt hauptsächlich die erste Fraktion, was die Anwesenheit des Essigäther-Komponenten in dieser beweist. Die Kalilauge, welche zur Absorption der Gase verwendet wurde, ergab ein Destillat, welches reichlich Äthylalkohol enthielt. Ein Teil des Restes wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und abgedampft. Mit arseniger Säure erhitzt, zeigte er starke Kakodylreaktion. Ein anderer Teil wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abdestilliert. Im Destillat war Essigsäure vorhanden. Sie wurde mittels Eisensalzen nachgewiesen. Also auch in der

Absorbierflüssigkeit fanden sich durch Verseifung des Essigäthers entstandene Mengen an Alkohol und Essigsäure. Um Essigäther als solchen zu gewinnen, wurde nochmals die Elektrolyse mit denselben Salzmengen und 2,5 Ampère Stromstärke ausgeführt; die abziehenden Gase leitete ich aber zunächst durch ein mit einer Mischung von Schnee-Kochsalz gekühltes U-Rohr, dann durch ein zweites Rohr, welches in fester Kohlensäure eingebettet war. Die Resultate der Gasanalyse zeigen dieselbe Erscheinung des Abfalls und Aufsteigens des Äthangehaltes, wie bei dem früheren Versuche.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe.	O_2	CO	Äthan
9	70,8	3,6	0,6	0,2	24,8
10	72,0	4,2	0,8	0,2	22,8
12	73,2	4,2	1,0	0,3	21,3
2	75,8	4,8	1,4	0,3	17,7
4	76,2	4,8	1,6	0,3	17,1
9	76,9	4,6	1,4	0,3	16,8
11	76,2	5,2	1,2	0,2	17,2
1	75,0	5,0	1,8	0,2	18,2
3	71,4	4,8	1,6	0,2	22,0

Eine Esterschicht im Anodenraum hat sich auch hier nicht gezeigt. In dem ersten, durch Schnee-Kochsalz gekühlten U-Rohr haben sich ca. 7 ccm einer hauptsächlich aus Essigäther, Alkohol und Aldehyd entstehenden Flüssigkeit angesammelt. In dem durch Kohlensäure gekühlten Rohr waren noch ca. $3^1/_2$ ccm der Flüssigkeit, welche neben Essigäther aus Acetaldehyd und etwas verflüssigter Kohlensäure bestand. Diese Flüssigkeiten versetzte ich solange mit körnigem Calciumchlorid, als sich dieses noch löste. Die zuerst entstehende, wäßrige, untere Schicht der Calciumchlorid-Lösung erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch. Die oben stehende Flüssigkeit ca. 6 gr bestand

nun aus dem wasser- und alkoholfreien, nur etwas Acetaldehyd enthaltenden Essigäther. Er besaß den charakteristischen Geruch und K.P. 74^0-75^0 (nach Siwoloboff) und ließ sich durch Kochen mit Kalilauge in Äthylalkohol und Essigsäure zerlegen. Der krystallinische Bodensatz der Chlorcalciumverbindung wurde in Wasser gelöst und destilliert. Im Destillat war etwas Äthylalkohol vorhanden. Ich erhielt aus dem Elektrolyten noch ca. 5 ccm des Gemisches des Essigäthers mit Alkohol, indem ich durch die auf 75^0 erwärmte Flüssigkeit einen langsamen Kohlensäurestrom durchleitete und die Gase wie oben abkühlte.

Bei der Elektrolyse des oxalsauren Esterkaliumsalzes mit Kaliumacetat entsteht also sicher durch den Vorgang

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{COOK} \end{array} + \mathrm{KCOOC \cdot CH_3} = \begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{COO^-} \end{array} + \mathrm{CH_3COO^- + 2\,K} =$$

$$= 2\,\mathrm{CO_2} + \begin{array}{l} \mathrm{COOC_2H_5} \\ | \\ \mathrm{CH_3} \end{array} .$$

Elektrolyse des oxalsauren Äthylkaliums mit Kaliumisovalerianat.

Bei diesem Versuch hoffte ich als Produkt der Synthese den Äthylester der Isovaleriansäure zu erhalten und zwar soll dieser viel höher siedende, weniger lösliche Ester mit einem höheren Molekulargewicht als eine Esterschicht entstehen.

Angewendet wurde: 0,3 Mol des Esterkaliumsalzes 47 gr
0,9 » » Kaliumisovalerianats 126 gr.

Alles wurde in 114 ccm Wasser gelöst. Die Lösung war trübe und das lästige Schäumen machte die Ausführung des Versuches unmöglich. Durch zweimaliges Durchsaugen durch Papierfilter ließ sich dieser Übelstand vollständig beseitigen, so daß die Elektrolyse ohne Schaumbildung verlief. Die entweichenden Gase wurden auch hier in der Kältemischung Schnee-Kochsalz gekühlt.

Zur Umwandlung des Esterkaliumsalzes in 39,03 gr des Esters würde theoretisch 31,8 Amp.-St., zur Zersetzung der ganzen Menge der Salze ein doppelter Stromaufwand erforderlich sein. Der Versuch dauerte 24 Arbeitsstunden bei 2,5 Amp. was dem Stromverbrauch von 60 Amp.-St. entspricht.

Bemerkenswert sind der hohe und schwankende Gehalt der Gase an »schweren Kohlenwasserstoffen«[1]) und der bedeutende nach der Absorption sich ergebende Gasrest. Sie sind zu hoch, um aus dem Stickstoff der beigemischten Luft zu bestehen, zumal der Sauerstoffgehalt sehr klein ist. Es wäre anzunehmen, daß hier eine kleine Menge des gesättigten Kohlenwasserstoffs entsteht.

Übrigens verläuft der Prozeß sehr glatt und Oxydationsvorgänge, wie aus den kleinen O_2- und CO-Gehalten ersichtlich sind sehr gering.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Rest
10	91,0	7,8	0,2	0,2	1,8
12	90,8	8,1	0,2	0,3	0,6
2	90,2	8,8	0,2	0,3	0,5
4	89,8	8,2	0,2	0,2	1,6
10	92,4	6,4	0,2	0,2	1,0
12	89,4	8,8	0,3	0,3	1,2
2	89,2	9,8	0,2	0,2	0,6
4	88,6	9,6	0,2	0,1	1,5
10	88,2	10,6	0,2	0,3	0,7
12	87,8	11,0	0,2	0,3	0,7
2	87,4	11,2	0,2	0,2	1,0
4	85,6	13,5	0,2	0,2	0,5

[1]) Die Erhöhung des Gasgehaltes dieser Bestandteile fällt mit der Ansammlung einer dickeren Esterschicht zusammen. Die Anode scheint den feuchten Ester zu zersetzen und teilweise auch zu verdampfen. — So werden die Gase an »schweren Kohlenwasserstoffen« angereichert —.

Nach 24 Stunden der Elektrolyse war die Lösung vollständig neutral. Im Anodenraum hatten sich bedeutende Mengen von Kaliumbicarbonat ausgeschieden. Gegen Ende des Prozesses war die Osmose in dem Kathodenraum sehr stark, die Stromstärke sank von 2,5 Amp. auf 0,6 Amp. Die Esterbildung erfolgte erst nach $3^1/_2$ Std. vom Beginn des Versuches an gerechnet.

Ich erhielt 48 gr an rohem getrockneten Ester. Da die theoretische Menge 39 gr ist, so ist der erwartete Äthylester der Isovaleriansäure mit anderen Produkten stark vermischt. Er wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Aus den Gasen hatten sich in der Kältemischung ca. 7 ccm einer trüben Flüssigkeit kondensiert; sie bestand hauptsächlich aus Diisobuthyl, Acetaldehyd und Ester. Bei der Fraktionierung ließ sich der rohe Ester in folgende Hauptanteile zerlegen:

1) 73—95° ca 6 ccm Riecht aldehyd u. fuselartig
2) 95—110° » 10 » » aromatisch
3) 115—135° » 20 » Riecht nach Ester der Isovaleriansäure.
4) 155—170° » 8 »
5) 170—185° » 3 » fast geruchlos.

Die erste Fraktion enthielt Acetaldehyd und beide Isobutylalkohole; die zweite Fraktion bestand fast aus dem reinen Diisobutyl — diese Körper wurden nach den bei den früheren Elektrolysen mit Kaliumisovalerianat besprochenen Methoden getrennt und identifiziert. — Die dritte, größte Fraktion zeigte nach der wiederholten Rektifikation K.P. 129—132°. Nach der Verseifung mit Kalilauge konnte ich einige Kubikcentimeter des verdünnten Äthylalkohols abdestillieren. Das im Kolben gebliebene Kaliumsalz wurde mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und abdestilliert: Im Destillat fand sich die Isovaleriansäure. Der unverkennbare Geruch dieser Säure schließt etwaige Verwechslungen aus. In der Hauptmenge ist also synthetisch der erwartete Isovaleriansäure-Äthylester entstanden.

Die vierte Portion, welche ebenso neutral reagierte, wurde mit etwas Wasser ca. $^1/_2$ Stunde erwärmt (um den etwa vorhandenen Oxalester zu zersetzen) und der Ester von der wäßrigen, jetzt sauer reagierenden Schicht getrennt. Nach der Verseifung des Esters konnten leicht der Isobutylalkohol und die Isovaleriansäure isoliert und identifiziert werden. Diese Fraktion bestand aus dem Isovaleriansäureisobutylester.

Mit der wäßrigen Lösung, mit welcher die vierte Fraktion erwärmt war, wurde jetzt die fünfte Fraktion gekocht. Sie löste sich größtenteils in Wasser auf, wobei die Lösung eine stark saure Reaktion annahm. Im Destillat konnte ich den Äthylalkohol ohne Schwierigkeit nachweisen. Die aus dem Ester durch Wasserwirkung in Freiheit gesetzte Säure war die Oxalsäure. Sie krystallisierte aus Wasser in Nadeln aus und alle ihre Eigenschaften waren denen der bei der nächsten Elektrolyse erhaltenen Oxalsäure analog.

Bei diesem Versuch ergab also das Oxalsäure-Esterkaliumsalz zwei Ester: Als Hauptprodukt den isovaleriansauren Äthylester, durch die Reaktion:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COO^- \end{array} + (CH_3)_2CH \cdot CH_2COO^- = 2CO_2 + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2CH(CH_3)_2 \end{array}$$

und in viel kleinerer Menge den Diäthylester der Oxalsäure nach folgender Gleichung:

$$2 \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COO^- \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\ CO_2.$$

Die anderen Produkte wurden schon bei früheren Versuchen mit Isovaleriansäureester erhalten und bei ihrer Entstehung beteiligt sich das Esterkaliumsalz nicht.

Elektrolyse des Kaliumäthyloxalats für sich.

Ich wollte am Schluß, nachdem das oxalsaure Esterkaliumsalz günstige Ergebnisse bei dem Elektrolysieren mit Acetat und Isovalerianat ergeben hat, diesen Körper ohne jeden Zusatz der Elektrolyse unterwerfen.

Hier sollte die Befähigung der Ionen-Reste des Estersalzes, sich mit einander zu einem Molekül des Äthylesters der Oxalsäure zu verbinden, geprüft werden. Ein solcher Prozeß verläuft bei der Mehrzahl der Säuren gewöhnlich viel unvollkommener, als die Reaktion mit einem fremden Äthylrest. Hier konnte ich umso weniger auf den guten Erfolg hoffen, als das erwartete Produkt, der Oxalester, sehr leicht zersetzlich ist und schon Brown und Walker bei dem Versuche mit dem Äthylkaliumoxalat keine synthetischen Produkte erhielten. Daher wurde zuerst ein Vorversuch ausgeführt. Ich löste 0,2 Mol des Esterkaliumsalzes (32 gr) in 15 ccm Wasser, was der Konzentration 2 : 1 entsprach; die Lösung wurde von der entstandenen Trübung durch Abnutschen befreit und mit 1,5 Amp. elektrolysiert. Nach einer Stunde konnte ich die Entstehung der Esterschicht konstatieren. Die wäßrige Lösung des Esterkaliumsalzes nimmt schon durch bloßes Stehen eine saure Reaktion an; auch der frisch bereitete Elektrolyt ist bei der Elektrolyse bald sauer geworden, was aber die Esterbildung nicht besonders zu hemmen scheint. Gegen Ende des Versuches hat sich etwas saures Kaliumoxalat ausgeschieden. Die Bildung der Oxalestersäure und des sauren Kaliumsalzes scheint hier aber weniger durch die Stromwirkung, als durch die Hydrolyse bewerkstelligt zu werden; mit der Säureregenerierung durch Elektrolyse hat sie kaum etwas zu tun.

Der Prozeß scheint mit ziemlich guter Stromausbeute zu verlaufen: In 5 Stunden mit Aufwand von ca. 12 Amp.-St. war die Elektrolyse beendet. Sie braucht theoretisch 10,7 Amp.-St. Die Stromstärke wurde von 1 bis 3 Amp. geändert, was aber keinen merklichen Einfluß auf die Zusammensetzung der Gase, also auch auf den Verlauf des Prozesses, gehabt hat.

Nach $4^1/_2$ Stunden des Versuches ist der Widerstand der Lösung hoch geworden, die Stromstärke ist von 3 Amp. auf 0,4 gesunken, die Flüssigkeit war an Kalium-Ionen erschöpft. Die Gase zeigen dann auch einen hohen Ge-

halt an »schweren Kohlenwasserstoffen« (vergl. Brown und Walker l. c.); der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenoxyd ist minimal:

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Rest
1	87,3	11,5	0,2	0,3	0,7
2	88,8	10,0	0,2	0,2	0,8
3	90,0	9,2	0,2	0,2	0,4
4	91,8	7,0	0,2	0,2	0,8

Theoretisch sollte 0,1 Mol (14,5 gr) des Esters entstehen; ich erhielt ca. 8 gr des getrockneten Esters.

Um eine größere Menge des Esters zu erhalten, elektrolysierte ich 0,5 Mol des Esterkaliumsalzes (78 gr) in 30 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde abgenutscht. Theoretisch konnte 0,25 G·Mol des Esters (36,5 gr) entstehen, mit dem Stromaufwand von 26,8 Amp.-St.

Am ersten Tag des Versuches erhielt ich ca. 15 ccm des getrockneten Esters mit Stromverbrauch von 14 Amp.-St.

Der mit Pottasche vorsichtig neutralisierte Elektrolyt wurde am nächsten Tage wieder elektrolysiert, wobei ich aber mit 12 Amp.-St. nur ca. 5 gr des Esters bekam. Somit hat sich der Verlauf der Synthese am zweiten Tag viel schlechter, als am ersten erwiesen, was von der Abnahme der Konzentration der Lösung herrühren konnte. Sicher aber haben das Stehen der Lösung über Nacht und hauptsächlich der Zusatz von Pottasche keinen günstigen Einfluß gehabt. In diesem Falle scheint eine schwach saure Reaktion für die Synthese günstiger zu sein, als eine alkalische. — Bei dieser ist der Oxalester sehr unbeständig. Die Zusammensetzung der Gase war die ganze Zeit normal, aber ganz anders als während des ersten Tages der Elektrolyse.

h	CO_2	Schwere Kohlenwasserstoffe	O_2	CO	Rest
10	94,2	4,6	0,2	0,4	0,6
12	93,0	5,8	0,2	0,4	0,6
2	92,6	6,5	0,2	0,3	0,4
10	91,8	7,0	0,2	0,2	0,8
12	86,8	12,0	0,2	0,4	0,6

Die von den beiden Versuchen erhaltenen Estermengen wurden nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat gemeinsam verarbeitet.

Bei der fraktionierten Destillation entweichen zunächst die gelösten Gase. Die Destillation beginnt erst bei 98° und bis 175° gingen weniger als 2 ccm der Flüssigkeit über. Die Hauptmenge des Esters destillierte zwischen 181—183° (718 mm) über. Der unbedeutende Nachlauf (von 183—188°) besteht aus dem Gemisch des Esters mit freier Äthyloxalsäure. Da das reine, oxalsaure Äthyl bei 760 mm Druck den K.P. 186° und bei 740 mm einen solchen von 184° aufweist, so ist die Identität des erhaltenen Esters mit jenem schon durch Vergleich der K.P. festgestellt. Um jeden Zweifel auszuschließen, verseifte ich einen Teil des Esters durch Erwärmen mit Wasser im Wasserbade. (Wasserbad mit Chlorcalcium-Lösung zeigte 102° C.) Der frei gewordene Alkohol wurde abdestilliert und konnte leicht durch Brennbarkeit, Jodoform- und Aldehydprobe identifiziert werden. Die Höhe des Steigrohres wurde so bemessen, daß der verdünnte Alkohol gerade noch überdestillieren konnte. Durch Pottasche wurde der Alkohol vom Wasser getrennt.

Die wäßrige Lösung der Säure wurde eingeengt. Sie zeigt wasserfrei den F.P. 186—187° und schmilzt wasserhaltig bei 101°. (F.P. der wasserfreien Oxalsäure 189° und der wasserhaltigen 101°). Die Säure sublimiert beim vor-

sichtigen Erhitzen und entfärbt in der Wärme rasch die saure Permanganatlösung.

Dann wurde die Säure mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge und mit Permanganatlösung titriert. Durch Lösen von 1,2604 gr. der umkrystallisierten Säure in 100 ccm Wasser wurde 0,2 n (Säure als Oxalsäure angenommen) Lösung hergestellt.

4 Proben der Lösung je zu 10 ccm haben verbraucht:

n/10 Lauge von i = 1,016		auf n/10 Lauge umgerechnet:
1)	19,7	20,02
2)	19,6	19,91
3)	19,65	19,96
4)	19,6	19,91

Durchschnittlich 19,95 ccm der Lauge statt 20 ccm nach der Theorie.

Mit Hilfe der reinsten, Kahlbaum'schen Oxalsäure eingestellte Permanganatlösung enthielt im Liter 2,998 gr Permanganat, was 5,9734 gr Oxalsäure zersetzt. Für 10 ccm Oxalsäurelösung von 0,2 gr Gehalt, sind von der Lösung also 21,1 ccm nötig. Es wurden verbraucht:

1) 21,05 2) 21,15 3) 21,2 und für die vierte Probe von 25 ccm Lösung — 52,8 ccm. Durchschnittlich wurden 21,11 ccm verbraucht, was mit der Theorie vollkommen übereinstimmt.

Damit wurde bewiesen, daß bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Oxalsäure in sehr konzentrierten Lösungen der Oxalester mit guter Ausbeute entsteht.

Zusammenstellung:

Die Ergebnisse meiner Versuche sind die folgenden:

I. Das Äthantricarbonsäurediestermonokaliumsalz ergibt bei der Elektrolyse

a) mit K-Acetat mit vorzüglicher Ausbeute den Äthylester der Methylbernsteinsäure neben einer kleinen Menge des Butan-αβγδ-tetracarbonsäureesters;

b) mit K-isovalerianat mit ebensoguter Ausbeute den Ester der Isobuthylbernsteinsäure neben etwas Butan-αβγδ-tetracarbonsäureesters;

c) für sich elektrolysiert nur den Butantetracarbonsäureester.

II. Das Monoesterdikaliumsalz der Äthantricarbonsäure liefert mit K-Acetat neben ungesättigten und Oxykörpern als Hauptprodukt den Äthylester der Isovaleriansäure.

III. Das Triestermonokaliumsalz der Propan-αββγ-tetracarbonsäure ergibt:

a) mit K-Acetat den Ester der β-Methyltricarballylsäure als Hauptprodukt, dann nicht unbeträchtliche Mengen des Zitronensäureesters neben etwas Diisopropylhexacarbonsäureesters.

b) für sich elektrolysiert bedeutende Ausbeute an Zitronensäureester neben Diisopropylhexacarbonsäureester.

IV. Das Diesterdikaliumsalz der Propan-αββγ-tetracarbonsäure für sich elektrolysiert ergibt neben größeren Mengen des Akrylsäureesters und ungesättigter Körper die Ester der Acetondikarbonsäure und der ββ-Dimethylglutarsäure.

V. Das sehr schwer erhältliche Estermonokaliumsalz der Sym. Äthantetracarbonsäure liefert mit K-Acetat elektrolysiert den Ester der Methyläthenyltricarbonsäure als Hauptprodukt, dann auch Butan-ααβγδδ-hexacarbonsäureester.

VI. Das Estermonokaliumsalz der Dicarbintetracarbonsäure läßt sich aus dem entsprechenden Ester nicht erhalten.

VII. Bei der Elektrolyse des oxalsauren Ek-Salzes entsteht
a) mit K-Acetat der Äthylester der Oxalsäure
b) mit K-isovalerianat der Isovaleriansäureester neben etwas Oxalsäureesters
c) bei der Elektrolyse des Ek-Salzes für sich der Oxalsäureester mit einer guten Ausbeute.